BEILSTEINS HANDBUCH
DER ORGANISCHEN CHEMIE

VIERTE AUFLAGE

ERSTES ERGÄNZUNGSWERK

DIE LITERATUR VON 1910—1919 UMFASSEND

HERAUSGEGEBEN VON DER

DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

BEARBEITET VON

FRIEDRICH RICHTER

FÜNFZEHNTER UND SECHZEHNTER BAND

ALS ERGÄNZUNG DES FÜNFZEHNTEN UND SECHZEHNTEN BANDES DES HAUPTWERKES

Published and distributed in the Public Interest by Authority of the Alien Property Custodian under License No. A-149

Photo-Lithoprint Reproduction

EDWARDS BROTHERS, INC.

LITHOPRINTERS

ANN ARBOR, MICHIGAN

1942

BERLIN

VERLAG VON JULIUS SPRINGER

1934

Mitarbeiter:

MARGARETE BAUMANN
GERTRUD BEREND
JAKOB BIKERMAN
OLGA DIETRICH
EDITH JOSEPHY
HEDWIG KUH
GERHARD LANGER
HERMANN MAYER
RUDOLF OSTERTAG
FRITZ RADT

Inhalt.

Zweite Abteilung.

Isocyclische Verbindungen.

(Schluß.)

X. Hydroxylamine.

XI. Hydrazine.

A. Monohydrazine.

B. Dihydrazine.

C. Oxy-hydrazine.

1. Hydrazinoderivate der Monooxy-Verbindungen.

XII. Azo-Verbindungen.

XIV. Azoxy-Verbindungen.

XV. Nitramine und Nitrosohydroxylamine (Isonitramine).

XX. Tetrazene.

XXI. Pentazdiene.

XXII. C-Phosphor-Verbindungen.

1. Phosphine.

2. Hydroxyphosphine.

3. Verbindungen, die die Gruppe PO_2H_2 enthalten.

4. Verbindungen, die die Gruppe PO_3H_2 enthalten.

5. C-Phosphor-Verbindungen, deren funktionelle Gruppe Phosphor und Stickstoff enthält.

XXIII. C-Arsen-Verbindungen.

1. Arsine.

2. Hydroxyarsine.

3. Verbindungen, die die Gruppe AsO_2H_2 enthalten.

4. Verbindungen, die die Gruppe AsO_3H_2 enthalten.

6. Arsenanaloga der Azo-Verbindungen, Arseno-Verbindungen.

XXIV. C-Antimon-Verbindungen.

1. Stibine.

2. Hydroxystibine.

3. Verbindungen, die die Gruppe SbO_2H_2 enthalten.

4. Verbindungen, die die Gruppe SbO_3H_2 enthalten.

5. Antimonanaloga der Azo-Verbindungen, Antimono- und Stibarseno-Verbindungen.

XXV. C-Wismut-Verbindungen.

1. Bismutine.

2. Hydroxybismutine.

3. Verbindungen vom Typus $R \cdot Bi(OH)_2$.

XXVI. C-Silicium-Verbindungen.

1. Abkömmlinge des Monosilans SiH_4.

2. Abkömmlinge des Monosilanols $SiH_3 \cdot OH$.

3. Abkömmlinge des Monosilandiols $SiH_2(OH)_2$.

4. Abkömmlinge der Monosilansäure $HSiO \cdot OH$.

5. Abkömmlinge des Disilans $H_3Si \cdot SiH_3$.

XXVII. C-Zinn-Verbindungen.

1. Verbindungen, die vom Typus $R \cdot SnH_3$ ableitbar sind.

2. Verbindungen, die vom Typus $R \cdot SnH_2 \cdot OH$ ableitbar sind.

3. Verbindungen, die vom Typus $R \cdot SnH(OH)_2$ bezw. $R \cdot SnHO$ ableitbar sind.

XXVIII. C-Blei-Verbindungen.

1. Verbindungen, die von dem Radikal $R \cdot PbH_2$ ableitbar sind.

2. Verbindungen, die vom Typus $R \cdot PbH_3$ ableitbar sind.

3. Verbindungen, die vom Typus $R \cdot PbH_2 \cdot OH$ ableitbar sind.

4. Verbindungen, die vom Typus $R \cdot PbH(OH)_2$ bezw. $R \cdot PbHO$ ableitbar sind.

XXIX. C-Bor-Verbindungen.

XXX. C-Aluminium-Verbindungen.

XXXI. C-Magnesium-Verbindungen.

1. Verbindungen, die vom Typus $R \cdot MgH$ ableitbar sind.

2. Verbindungen $R \cdot Mg \cdot OH$, Hydroxymagnesium-Verbindungen.

XXXII. C-Calcium-Verbindungen.

XXXIII. C-Zink-Verbindungen.

XXXIV. C-Cadmium-Verbindungen.

XXXV. C-Quecksilber-Verbindungen.

1. Verbindungen, die vom Typus R·HgH ableitbar sind.

2. Verbindungen R·Hg·OH, Hydroxymercuri-Verbindungen.

XXXVI. C-Lithium-Verbindungen.

XXXVII. C-Natrium-Verbindungen.

XXXVIII. C-Caesium-Verbindungen.

XXXIX. C-Silber-Verbindungen.

XL. Chrom-Verbindungen.

Verzeichnis der Abkürzungen für die wichtigsten Literatur-Quellen.

(Die hier aufgeführten Journale sind vollständig nach dem Original bearbeitet.)

Abkürzung	Titel
A.	LIEBIGS Annalen der Chemie
A. ch.	Annales de Chimie et de Physique (seit 1914 geteilt in: Annales de Chimie und Annales de Physique)
Am.	American Chemical Journal
Am. Soc.	Journal of the American Chemical Society
Ann. Phys.	Annalen der Physik (WIEN und PLANCK)
Ann. Physique	Annales de Physique
Ar.	Archiv der Pharmazie
Ar. Pth.	Archiv für experimentelle Pathologie und Pharmakologie
B.	Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft
Bio. Z.	Biochemische Zeitschrift
Bl.	Bulletin de la Société Chimique de France
Chem. N.	Chemical News
Ch. I.	Chemische Industrie
Ch. Z.	Chemiker-Zeitung
C. r.	Comptes rendus de l'Académie des Sciences
D. R. P.	Patentschrift des Deutschen Reiches
Fr.	Zeitschrift für analytische Chemie (FRESENIUS)
G.	Gazzetta Chimica Italiana
H.	Zeitschrift für physiologische Chemie (HOPPE-SEYLER)
Helv.	Helvetica Chimica Acta
J. biol. Chem.	Journal of Biological Chemistry
J. Chim. phys.	Journal de Chimie physique
J. phys. Chem.	Journal of Physical Chemistry
J. pr.	Journal für praktische Chemie
L. V. St.	Landwirtschaftliche Versuchsstationen
M.	Monatshefte für Chemie
P. C. H.	Pharmazeutische Zentralhalle
Ph. Ch.	Zeitschrift für physikalische Chemie
R.	Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas
R. A. L.	Atti della Reale Accademia dei Lincei (Rendiconti)
Soc.	Journal of the Chemical Society of London
Z. ang. Ch.	Zeitschrift für angewandte Chemie
Z. anorg. Ch.	Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie
Z. Biol.	Zeitschrift für Biologie
Z. El. Ch.	Zeitschrift für Elektrochemie
Z. Kr.	Zeitschrift für Krystallographie und Mineralogie
Ж.	Journal der Russischen Physikalisch-chemischen Gesellschaft

Zeittafel der wichtigsten Literatur-Quellen.

Jahr	A.	A. ch.	Am.	Am. Soc.	Ann. Phys.	Ar. Pth.	Ar.	B.	Bio-chem. J.	Bio. Z.	Bl.
1910	372—377	[8] 19—21	43—44	32	[4] 31—33	62—63	248	43		23—29	[4] 7
1911	378—385	22—24	45—46	33	34—36	64—66	249	44		30—37	9
1912	386—394	25—27	47—48	34	37—39	67—70	250	45		38—47	11
1913	395—402	28—30	49—50	35	40—42	71—74	251	46	7	48—57	13
1914	403—406	[9] 1—2		36	43—45	75—77	252	47	8	58—67	15
1915	407—410	3—4		37	46—48	78	253	48	9	68—71	17
1916	411	5—6		38	49—51	79	254	49	10	72—77	19
1917	412—413	7—8		39	52—54	80—81	255	50	11	78—84	21
1918	414—417	9—10		40	55—57	82—83	256	51	12	85—92	23
1919	418—419	11—12		41	58—60	84	257	52	13	93—100	25
1920	420—421	13—14		42	61—63	85—88	258	53	14	101—112	27
1921	422—425	15—16		43	64—66	89—91	259	54	15	113—126	29
1922	426—429	17—18		44	67—69	92—95	260	55	16	127—133	31
1923	430—434	19—20		45	70—72	96—100	261	56	17	134—143	33
1924	435—440	[10] 1—2		46	73—75	101—104	1924	57	18	144—154	35
1925	441—445	3—4		47	76—78	105—110	1925	58	19	155—166	37
1926	446—450	5—6		48	79—81	111—118	1926	59	20	167—179	39
1927	451—459	7—8		49	82—84	119—126	1927	60	21	180—191	41
1928	460—467	9—10		50	85—87	127—138	1928	61	22	192—203	43
1929	468—476	11—12		51	[5] 1—3	139—146	1929	62	23	204—216	45
1930	477—484	13—14		52	4—6	147—158	1930	63	24	217—229	47
1931	485—491	15—16		53	8—11	159—162	1931	64	25	230—243	49

Jahr	Chem. N.	Ch. I.	Ch. Z.	C. r.	Fr.	G.	H.	Helv.	J. biol. Chem.	J. Chim. phys.	J. phys. Chem.	J. pr.	M.	P.C.H.
1910	101—102	33	34	150—151	49	40	64—70		8	8	14	[2] 81—82	31	51
1911	103—104	34	35	152—153	50	41	71—76		9—10	9	15	83—84	32	52
1912	105—106	35	36	154—155	51	42	77—82		11—13	10	16	85—86	33	53
1913	107—108	36	37	156—157	52	43	83—88		14—16	11	17	87—88	34	54
1914	109—110	37	38	158—159	53	44	89—93		17—19	12	18	89—90	35	55
1915	111—112	38	39	160—161	54	45	94—96		20—23	13	19	91—92	36	56
1916	113—114	39	40	162—163	55	46	97—98		24—28	14	20	93—94	37	57
1917	115—116	40	41	164—165	56	47	99—100		29—32	15	21	95—96	38	58
1918	117	41	42	166—167	57	48	101—103	1	33—36	16	22	97—98	39	59

Jahr	Chem. N.	Ch. I.	Ch. Z.	C. r.	Fr.	G.	H.	Helv.	J. biol. Chem.	J. Chim. phys.	J. phys. Chem.	J. pr.	M.	P.C.H.
1919	118—119	42	43	168—169	58	49	104—108	2	37—40	17	23	99	40	60
1920	120—121	43	44	170—171	59	50	109—111	3	41—45	18	24	100	41	61
1921	122—123	44	45	172—173	60	51	112—117	4	46—49	19	25	101—103	42	62
1922	124—125	45	46	174—175	61	52	118—123	5	50—54	} 20	26	104—105	43	63
1923	126—127	46	47	176—177	62—63	53	124—131	6	55—58		27	106	44	64
1924	128—129	47	48	178—179	64—65	54	132—141	7	59—62	21	28	107—108	45	65
1925	130—131	48	49	180—181	66—67	55	142—150	8	63—66	22	29	109—111	46	66
1926	132—133	49	50	182—183	68—69	56	151—161	9	67—71	23	30	112—114	47	67
1927	134—135	50	51	184—185	70—72	57	162—172	10	72—75	24	31	115—117	48	68
1928	136—137	51	52	186—187	73—75	58	173—179	11	76—80	25	32	118—119	49—50	69
1929	138—139	52	53	188—189	76—78	59	180—185	12	81—84	26	33	120—123	51—54	70
1930	140—141	53	54	190—191	79—82	60	186—193	13	85—89	27	34	124—128	55—56	71
1931	142—143	54	55	192—193	83—86	61	194—203	14	90—94	28	35	129—131	57—58	72

Jahr	Ph. Ch.	R.	R. A. L.	Soc.	Z. anorg. Ch.	Z. ang. Ch.	Z. El. Ch.	Z. Kr.	Ж.
1910	70—74	29	[5] 19	97	65—68	23	16	47	42
1911	75—77	30	20	99	69—72	24	17	48—49	43
1912	78—80	31	21	101	73—78	25	18	50	44
1913	81—85	32	22	103	79—83	26	19	51—52	45
1914	86—88	33	23	105	84—89	27	20	53	46
1915	89—90	34	24	107	90—93	28	21	54	47
1916	91	35	25	109	94—98	29	22		48
1917		36	26	111	99—101	30	23	} 55	49
1918	92	37	27	113	102—104	31	24		
1919	93	38	28	115	105—108	32	25		
1920	94—96	39	29	117	109—114	33	26		50—52
1921	97—99	40	30	119	115—119	34	27	56	53
1922	100—102	41	31	121	120—125	35	28	57	54—55
1923	103—107	42	32	123	126—131	36	29	58—59	
1924	108—113	43	33	125	132—141	37	30	60—61	
1925	114—118	44	[6] 1—2	127	142—149	38	31	62	56—57
1926	119—124	45	3—4	1926	150—158	39	32	63—64	58
1927	125—130	46	5—6	1927	159—167	40	33	65	59
1928	131—A 139; B 1	47	7—8	1928	168—176	41	34	66—68	60
1929	A 140—145; B 2—6	48	9—10	1929	177—184	42	35	69—72	61
1930	A146—151; B7—10	49	11—12	1930	185—194	43	36	73—76	62
1931	A152—157; B11—14	50	13—14	1931	195—202	44	37	77—80	1(63)

Verzeichnis der Abkürzungen für weitere Literatur-Quellen.

(Die hier aufgeführten Journale sind nicht vollständig nach dem Original bearbeitet.)

Abkürzung	Titel
Abh. Dtsch. Bunsen-Ges.	Abhandlungen der Deutschen Bunsen-Gesellschaft
Act. chem. Fenn.	Acta Chemica Fennica
Akad. Amsterdam Versl.	Koninkl. Akad. van Wetenschappen te Amsterdam; Verslag van de gewone vergaderingen der wis- en natuurkundige afdeeling
Am. J. Pharm.	American Journal of Pharmacy
Am. J. Physiol.	American Journal of Physiology
Am. J. Sci.	American Journal of Science
An. Españ.	Anales de la Sociedad Española de Física y Química
Ann. Acad. Sci. Fenn.	Annales Academiae Scientiarum Fennicae
Ann. Chim. applic.	Annali di Chimica applicata
Ann. scient. Jassy	Annales Scientifiques de l'Université de Jassy
Anz. Krakau. Akad.	Anzeiger der Akademie der Wissenschaften, Krakau
Apoth. Ztg.	Apotheker-Zeitung
Arb. Gesundh.-Amt	Arbeiten aus dem Kaiserlichen Gesundheits-Amte; seit 1919: Arbeiten aus dem Reichsgesundheitsamte
Arch. Anat. Physiol. (anatom. Abtlg.)	Archiv für Anatomie und Physiologie. Anatomische Abteilung
Arch. Farm. sperim.	Archivio di Farmacologia Sperimentale e Scienze Affini
Arch. Hyg.	Archiv für Hygiene
Arch. Sci. phys. nat. Genève	Archives des Sciences Physiques et Naturelles, Genève
Ark. Kem. Min.	Arkiv för Kemi, Mineralogi och Geologi
Atti Accad. Torino	Atti della Reale Accademia delle scienze di Torino
Ber. Dtsch. pharm. Ges.	Berichte der Deutschen Pharmazeutischen Gesellschaft (seit 1924 mit Archiv der Pharmazie vereinigt)
Ber. Heidelberg Akad.	Sitzungsberichte der Heidelberger Akademie der Wissenschaften (Math.-nat. Kl.)
Berl. Klin. Wchschr.	Berliner Klinische Wochenschrift
Biochem. J.	Biochemical Journal
Bl. Acad. Belg.	Bulletin de l'Académie Royale de Belgique. Classe des Sciences
Bl. Assoc. Chimistes de Sucr. et Dist.	Bulletin de l'Association des Chimistes de Sucrerie et de Distillerie
Bl. Soc. chim. Belg.	Bulletin de la Société Chimique de Belgique
Bl. Soc. Natural. Moscou	Bulletin de la Société Imp. des naturalistes de Moscou
Boll. chim. farm.	Bolletino chimico farmaceutico
Brennstoffchemie	Brennstoff-Chemie
Bull. Bur. Mines	Bulletin (Dep. of the Interior Bureau of Mines)
C.	Chemisches Zentralblatt
Carnegie Inst. Publ.	Carnegie Institution of Washington, Publications
C. Bakt. Parasitenk.	Zentralblatt für Bakteriologie, Parasitenkunde und Infektionskrankheiten. Abt. I und II
C. Bioch. Bioph.	Zentralblatt für Biochemie und Biophysik
Chemische Apparatur	Chemische Apparatur
Ch. Rev. Fett- u. Harz-Ind.	Chemische Revue über die Fett- und Harzindustrie
Chem. met. Eng.	Chemical and Metallurgical Engineering
Chem. Umschau a. d. Geb. d. Fette usw.	Chemische Umschau auf dem Gebiete der Fette, Öle, Wachse und Harze
Chem. Weekbl.	Chemisch Weekblad
Colleg.	Collegium
C. r. Trav. Lab. Carlsberg	Comptes rendus des Travaux du Laboratoire de Carlsberg

Abkürzung	Titel
Danske Videnskab. Selskab	Kongelige Danske Videnskabernes Selskab, Mathematisk-fysiske Meddelelser
El. Ch. Z.	Elektrochemische Zeitschrift
Färber-Ztg.	Zeitschrift für Färberei, Zeugdruck und den gesamten Farbenverbrauch (seit 1920: Textilberichte)
Farbenztg.	Farben-Zeitung
Finska Kemistsamfundets Medd.	Finska Kemistsamfundets Meddelanden
Fortschr. Ch., Phys., phys. Ch.	Fortschritte der Chemie, Physik und Physikalischen Chemie
Frdl.	FRIEDLÄNDERS Fortschritte der Teerfarbenfabrikation (Berlin)
Ges. Abh. z. Kenntnis der Kohle	Gesammelte Abhandlungen zur Kenntnis der Kohle
Gildem.-Hoffm.	E. GILDEMEISTER, FR. HOFFMANN, Die ätherischen Öle. 2. Aufl. von E. GILDEMEISTER. 3 Bände. Miltitz bei Leipzig (1910—1916). 3. Aufl. Bd. I u. II von E. GILDEMEISTER. Miltitz (1928—1929)
Giorn. Farm. Chim.	Giornale di Farmacia, di Chimica e di Scienze Affini
Groth, Ch. Kr.	P. GROTH, Chemische Krystallographie. 5 Teile. Leipzig (1906 bis 1919)
J. Franklin Inst.	Journal of the Franklin Institute
J. Gasbel.	Journal für Gasbeleuchtung und verwandte Beleuchtungsarten sowie für Wasserversorgung (seit 1922: Das Gas- und Wasserfach)
J.	Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie
J. ind. eng. Chem.	Journal of Industrial and Engineering Chemistry
J. Inst. Brewing	Journal of the Institute of Brewing
J. Landw.	Journal für Landwirtschaft
J. Pharmacol. exp. Ther.	Journal of Pharmacology and Experimental Therapeutics
J. Pharm. Chim.	Journal de Pharmacie et de Chimie
J. Physiology	Journal of Physiology
J. Soc. chem. Ind.	Journal of the Society of Chemical Industry (Chemistry and Industry)
J. Washington Acad.	Journal of the Washington Academy of Sciences
Kali	Kali
Koll. Beih.	Kolloidchemische Beihefte
Koll. Z.	Kolloid-Zeitschrift
Mem. and Pr. Manchester Lit. and Phil. Soc.	Memoirs and Proceedings of the Manchester Literary and Philosophical Society
Midl. Drug. Pharm. Rev.	Midland Druggist and pharmaceutical Review
Mitt. Lebensmitteluntere. u. Hyg.	Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene
Monit. scient.	Moniteur Scientifique
Münch. med. Wchschr.	Münchener Medizinische Wochenschrift
Nachr. landw. Akad. Petrovsko-Rasumovskoje	Nachrichten der landwirtschaftlichen Akademie zu Petrovsko-Rasumovskoje
Naturwiss.	Naturwissenschaften
Öf. Fi.	Öfversigt af Finska Vetenskaps-Societetens Förhandlingar
Öf. Sv.	Öfversigt af Kongl. (Svenska) Vetenskaps-Akademiens Förhandlingar
Öst.-ung.Z.Zucker-Ind.	Österreichisch-ungarische Zeitschrift für Zuckerindustrie und Landwirtschaft
Petroleum	Petroleum
Pflügers Arch. Physiol.	Archiv für die gesamte Physiologie des Menschen und der Tiere (PFLÜGER)
Pharm. J.	Pharmaceutical Journal (London)
Pharm. Post	Pharmazeutische Post
Philippine J. Sci.	Philippine Journal of Science

Abkürzung	Titel
Phil. Mag.	Philosophical Magazine and Journal of Science
Phil. Trans.	Philosophical Transactions of the Royal Society of London
Phys. Rev.	Physical Review
Phys. Z.	Physikalische Zeitschrift
Pr. Cambridge Soc.	Proceedings of the Cambridge Philosophical Society
Pr. chem. Soc.	Proceedings of the Chemical Society (London)
Pr. Imp. Acad. Tokyo	Proceedings of the Imperial Academy, Tokyo
Pr. Roy. Irish Acad.	Proceedings of the Royal Irish Academy
Pr. Roy. Soc.	Proceedings of the Royal Society (London)
Pr. Roy. Soc. Edinburgh	Proceedings of the Royal Society of Edinburgh
Schimmel & Co. Ber.	Berichte von SCHIMMEL & Co.
Schultz, Tab.	G. SCHULTZ, Farbstofftabellen. 6. Aufl. (Berlin 1923); 7. Aufl. (Leipzig 1931—1932)
Schweiz. Wchschr. Chem. Pharm.	Schweizerische Wochenschrift für Chemie und Pharmacie (seit 1914: Schweizerische Apotheker-Zeitung)
Skand. Arch. Physiol.	Skandinavisches Archiv für Physiologie
Svensk Kemisk Tidskr.	Svensk Kemisk Tidskrift
Therapeut. Monatsh.	Therapeutische Halb-Monatshefte
Trans. New Zealand Inst.	Transactions and Proceedings of the New-Zealand Institute
Z. Dtsch. Öl- u. Fettind.	Zeitschrift der Deutschen Öl- und Fettindustrie
Z. exp. Path. Ther.	Zeitschrift für experimentelle Pathologie und Therapie (seit 1921: Zeitschrift für die gesamte Experimentelle Medizin)
Z. ges. Naturw.	Zeitschrift für die gesamten Naturwissenschaften
Z. ges. Schieß-Sprengstoffwesen	Zeitschrift für das gesamte Schieß- und Sprengstoffwesen
Z. Nahr.-Genußm.	Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel sowie der Gebrauchsgegenstände
Z. öffentl. Ch.	Zeitschrift für öffentliche Chemie
Z. wiss. Mikr.	Zeitschrift für wissenschaftliche Mikroskopie und für mikroskopische Technik
Z. wiss. Phot.	Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie
Z. Zuckerind. Böhmen	Zeitschrift für Zuckerindustrie in Böhmen (jetzt: Zeitschrift für Zuckerindustrie der čechoslowakischen Republik)

Weitere Abkürzungen.

absol.	= absolut
ac.	= alicyclisch
äther.	= ätherisch
AGFA	= Aktien-Gesellschaft für Anilinfabrikation
akt.	= aktiv
alkal.	= alkalisch
alkoh.	= alkoholisch
ang.	= angular
Anm.	= Anmerkung
ar.	= aromatisch
asymm.	= asymmetrisch
At.-Gew.	= Atomgewicht
Atm.	= Atmosphäre
B.	= Bildung
BASF	= Badische Anilin- und Sodafabrik
ber.	= berechnet
bezw.	= beziehungsweise
ca.	= circa
D	= Dichte
D_4^{20}	= Dichte bei 20°, bezogen auf Wasser von 4°
Darst.	= Darstellung
Dielektr.-Konst.	= Dielektrizitäts-Konstante
E	= Erstarrungspunkt
Einw.	= Einwirkung
Ergw.	= Ergänzungswerk
F	= Schmelzpunkt
gem.-	= geminus-
Hptw.	= Hauptwerk
inakt.	= inaktiv
K bezw. k	= elektrolytische Dissoziationskonstante
konz.	= konzentriert
korr.	= korrigiert
Kp	= Siedepunkt
Kp_{750}	= Siedepunkt unter 750 mm Druck
lin.	= linear
lin.-ang.	= linear-angular
m-	= meta-
Min.	= Minute
Mol.-Gew.	= Molekulargewicht
Mol.-Refr.	= Molekularrefraktion
ms-	= meso-
n (in Verbindung mit Zahlen)	= Brechungsindex
n (in Verbindung mit Namen)	= normal
o-	= ortho-
opt.-akt.	= optisch-aktiv
p-	= para-
prim.	= primär
Prod.	= Produkt
racem.	= racemisch
S.	= Seite
s.	= siehe
s. a.	= siehe auch
s. o.	= siehe oben
s. u.	= siehe unten
sek.	= sekundär
spezif.	= spezifisch
Spl.	= Supplement
Stde.	= Stunde
stdg.	= stündig
Stdn.	= Stunden
symm.	= symmetrisch
Syst. No.	= System-Nummer
Temp.	= Temperatur
tert.	= tertiär
Tl., Tle., Tln.	= Teil, Teile, Teilen
V.	= Vorkommen
verd.	= verdünnt
vgl. a.	= vergleiche auch
vic.-	= vicinal-
Vol.	= Volumen
wäßr.	= wäßrig
Zers.	= Zersetzung
%	= Prozent
-%ig	= prozentig

Übertragung der griechischen Buchstaben in Zahlen.

α	β	γ	δ	ε	ζ	η	ϑ	ι	κ	λ	μ	ν	ξ	ο	π	ρ	σ	τ	υ	φ	χ	ψ	ω
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24

Zusammenstellung der Zeichen für Maßeinheiten.

m, cm, mm	=	Meter, Zentimeter, Millimeter
m^2, cm^2, mm^2	=	Quadratmeter, Quadratzentimeter, Quadratmillimeter
m^3, cm^3, mm^3	=	Kubikmeter, Kubikzentimeter, Kubikmillimeter
t, kg, g, mg	=	Tonne, Kilogramm, Gramm, Milligramm
Mol	=	Gramm-Molekül (Mol.-Gew. in Gramm)
l	=	Liter
h	=	Stunde
min	=	Minute
sec	=	Sekunde
grad	=	Grad
°	=	Celsiusgrad
° absol.	=	Grad der absoluten Skala
cal	=	Grammcalorie (kleine Calorie)
kcal	=	Kilogrammcalorie (große Calorie)
Atm.	=	760 mm Hg
dyn	=	gcm/sec^2
megadyn	=	10^6 dyn
bar	=	dyn/cm^2
megabar	=	10^6 bar
Å	=	10^{-7} mm
mμ	=	10^{-6} mm
μ	=	10^{-3} mm
Amp.	=	Ampère
Milliamp.	=	Milliampère
Amp.-h	=	Ampère-Stunde
W	=	Watt
kW	=	Kilowatt
Wh	=	Wattstunde
kWh	=	Kilowattstunde
Coul.	=	Coulomb
Ω	=	Ohm
rez. Ohm	=	reziproke Ohm
V	=	Volt
Joule	=	Joule

Erklärung der Hinweise auf das Hauptwerk.

1. Die in *Klammern gesetzten, kursiv gedruckten Zahlen* hinter den Namen von Verbindungen geben die Seite an, auf der die gleiche Verbindung im entsprechenden Bande des Hauptwerkes zu finden ist.

2. Findet man im Text eine *geschweifte Klammer* {...}, so bedeutet dies, daß die an die Klammer sich unmittelbar anschließenden Angaben nur Ergänzungen zu denselben Sätzen des Hauptwerkes sind, die durch die in der Klammer angeführten Stichworte gekennzeichnet sind.

3. In den *Seitenüberschriften* findet man in fetter Kursivschrift diejenigen Seiten des Hauptwerkes angegeben, zu denen die auf der betreffenden Seite des Ergänzungsbandes befindlichen Ergänzungen gehören.

4. *Berichtigungen* zum Hauptwerk sind in Kursivschrift gesetzt.

ZWEITE ABTEILUNG

ISOCYCLISCHE VERBINDUNGEN

(SCHLUSS)

X. Hydroxylamine.

A. Monohydroxylamine.

1. Monohydroxylamine $C_nH_{2n-5}ON$.

1. Hydroxylaminobenzol, N-Phenyl-hydroxylamin, β-Phenyl-hydroxylamin, Phenylhydroxylamin $C_6H_7ON = C_6H_5 \cdot NH \cdot OH$ *(S. 2)*. *B.* Aus Nitrobenzol und Natriumhydrosulfid in Wasser beim Einleiten von Schwefelwasserstoff bei Zimmertemperatur (GOLDSCHMIDT, LARSEN, *Ph. Ch.* **71**, 448). — *Darst.* Ein Gemisch aus 500 g Nitrobenzol, 250 g Ammoniumchlorid und 8 l Wasser wird unter Umrühren im Laufe von 15—20 Minuten mit 620 g Zinkstaub (85%ig Zink-Gehalt) versetzt, so daß die Temperatur auf 60—65° steigt; dann wird noch 15 Minuten gerührt, abgesaugt, das Filtrat mit Natriumchlorid gesättigt und auf 0° abgekühlt; Ausbeute: 62—68% der Theorie (MARVEL, KAMM, *Am. Soc.* **41**, 279; Organic Syntheses Coll. Vol. **1** [New York 1932], S. 435).

Magnetische Suszeptibilität: PASCAL, *Bl.* [4] **9**, 339. {Löst sich in konz. Schwefelsäure ... mit tiefblauer Farbe (WOHL, *B.* **27**, 1435)}; wenn beim Auflösen lokale Erhitzung vermieden wird, ist die Lösungsfarbe citronengelb (BAMBERGER, *A.* **390**, 148).

Phenylhydroxylamin gibt beim Behandeln mit 1 Mol Natriumnitrit in 1n-Salzsäure bei 0° Phenylnitrosohydroxylamin neben geringen Mengen Diazobenzol, Nitrosobenzol, Azoxybenzol und Phenylnitramin (BAMBERGER, LANDAU, *B.* **52**, 1837; vgl. a. WOHL, *B.* **27**, 1435; B., *B.* **27**, 1553). {Neben 4-Amino-phenol wurden bei der Einw. von Schwefelsäure ... vgl. auch NOVER, *B.* **40**, 290}; B., *A.* **390**, 131). Bei Einw. von konz. Schwefelsäure auf Phenylhydroxylamin unterhalb 0° erhält man 4-Amino-phenol-sulfonsäure-(2) und 4-Amino-phenol neben geringen Mengen Hydrochinon und 4.4'-Diamino-diphenyläther(?) (B., *A.* **390**, 148). — Phenylhydroxylamin gibt beim Erhitzen mit Methyljodid und Äther oder mit Methylbromid und Methanol Methylanilin, Anilin und Azoxybenzol (B., *B.* **52**, 1111). Liefert bei Einw. von Dimethylsulfat und Natriumdicarbonat in Wasser bei 0° N.N'-Methylen-bis-[N-phenyl-hydroxylamin] und geringe Mengen Azoxybenzol, Anilin, Methylanilin, Dimethylanilin und andere Produkte (B., L., *B.* **52**, 1093). Liefert beim Kochen mit Phenol und verd. Schwefelsäure 4'-Amino-4-oxy-diphenyl, Anilin, 4-Amino-phenol und 4'-Amino-2-oxy-diphenyl (B., *A.* **390**, 153, 161). Bei Einw. von Essigsäureanhydrid erhält man je nach den Bedingungen N-Acetyl-N-phenyl-hydroxylamin oder O.N-Diacetyl-N-phenyl-hydroxylamin (B., *B.* **51**, 637, 639). Phenylhydroxylamin gibt beim Kochen mit 2-Jod-benzoesäure und Kupferpulver in Benzol N-Phenyl-anthranilsäure und Azobenzol (WIELAND, ROSEEU, *B.* **48**, 1120). Gibt mit Diphenylchloressigsäurechlorid in Äther unter Kühlung die Verbindung $(C_6H_5)_2C<\!\!\begin{smallmatrix}CO\\O\end{smallmatrix}\!\!>N \cdot C_6H_5$ (Syst. No. 4282) und geringe Mengen N-Diphenylchloracetyl-N-phenyl-hydroxylamin (STAUDINGER, JELAGIN, *B.* **44**, 373). — Phenylhydroxylamin wird nach dem Verfüttern an Hunde im Harn als Lactam der 4-Amino-phenol-glucuronsäure abgeschieden (SIEBURG, *H.* **92**, 338).

N-Methyl-O-propyl-N-phenyl-hydroxylamin $C_{10}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Reduktion von N-Methyl-O-allyl-N-phenyl-hydroxylamin in essigsaurer Lösung mit Wasserstoff in Gegenwart von kolloidalem Platin unter 1 Atm. Überdruck (MEISENHEIMER, *B.* **52**, 1675). — Fast farbloses Öl. Kp_{12}: 92—94°. Ist bei Ausschluß von Luft beständig. Unlöslich in Wasser; unlöslich in verd. Säuren, leicht löslich in kalter konzentrierter Salzsäure. — Gibt beim Kochen mit 30%iger Schwefelsäure Propionaldehyd, Methylanilin und 4-Methylamino-phenol.

N-Methyl-O-allyl-N-phenyl-hydroxylamin $C_{10}H_{13}ON = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$. *B.* Beim Einleiten von Wasserdampf in eine Lösung von Methylallylanilinoxyd (Erg. Bd. XI/XII, S. 162) in Natronlauge (MEISENHEIMER, *B.* **52**, 1671, 1672). —

Fast farblose Flüssigkeit, die sich im zugeschmolzenen Rohr unverändert aufbewahren läßt; färbt sich an der Luft allmählich gelb. Kp_{14-16}: 97°. Unlöslich in verd. Salzsäure und Schwefelsäure. — Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig Methylanilin und Essigsäureallylester. Wird in essigsaurer Lösung durch Wasserstoff in Gegenwart von kolloidalem Platin zu N-Methyl-O-propyl-N-phenyl-hydroxylamin reduziert. Liefert beim Kochen mit verd. Salzsäure Acrolein, Methylanilin, N-Methyl-4-chlor-anilin und geringe Mengen einer Base (N-Methyl-2-chlor-anilin?), deren Pikrat aus Benzol in gelbgrünen Nadeln krystallisiert und bei 133° schmilzt.— Färbt sich mit verd. Salpetersäure braun, wird von konz. Salpetersäure zersetzt.

N.N-Diphenyl-hydroxylamin $C_{12}H_{11}ON = (C_6H_5)_2N\cdot OH$. *B.* Aus Nitrosobenzol und 2,5 Mol Phenylmagnesiumbromid in Äther bei —15° (WIELAND, ROSEEU, *B.* **45**, 496; vgl. W., OFFENBÄCHER, *B.* **47**, 2113). — Fast farblose, unbeständige Krystalle (aus Gasolin oder aus wenig Benzol + Gasolin). F: 60° (Zers.); sehr leicht löslich außer in Gasolin, sehr schwer in Wasser (W., R.). — Wird durch Einw. von Licht zersetzt (W., R.). Gibt bei der Oxydation mit Silberoxyd in absol. Äther Diphenylstickstoffoxyd (s. u.) (W., O.). Gibt beim Behandeln mit 77%iger Schwefelsäure bei —20° N.N'-Diphenyl-benzidin, wenig Diphenylamin und geringe Mengen eines grünen Farbstoffs (W., MÜLLER, *B.* **46**, 3305). Bei der Einw. von konz. Schwefelsäure in Gegenwart von Eisessig bei —20° entstehen Carbazol und 4-Oxydiphenylamin (W., M.). Beim Erwärmen mit N.N-Diphenyl-hydrazin und alkoh. Salzsäure erhält man Benzochinon-(1.4)-anil-diphenylhydrazon und Diphenylamin (W., R.). — Diphenylhydroxylamin reagiert mit konz. Schwefelsäure auch bei starker Kühlung mit explosionsartiger Heftigkeit (W., M., *B.* **46**, 3304); die Lösung in konz. Schwefelsäure ist tiefblau (W., R.).

Diphenylstickstoffoxyd $C_{12}H_{10}ON = (C_6H_5)_2N:O$. *B.* Aus N.N-Diphenyl-hydroxylamin in absol. Äther bei der Oxydation mit Silberoxyd unter Eiskühlung (WIELAND, OFFENBÄCHER, *B.* **47**, 2114). — Tiefrote Nadeln (aus Äther + Gasolin). F: 62° (Zers.). — Zersetzt sich, auch im Vakuum, nach kurzer Zeit unter Bildung von Diphenylamin. Gibt beim Behandeln mit Brom in Äther 2.4.2'.4'-Tetrabrom-diphenylamin. Konz. Mineralsäuren reagieren mit explosionsartiger Heftigkeit. Bei der Einw. von Jodwasserstoffsäure entsteht Diphenylamin. Die roten Lösungen werden durch Triphenylmethyl und Stickoxyd entfärbt. — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine dunkelblaue Färbung.

N.N'-Methylen-bis-[N-phenyl-hydroxylamin], Bis-[N-phenyl-hydroxylamino]-methan $C_{13}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5\cdot N(OH)\cdot CH_2\cdot N(OH)\cdot C_6H_5$ *(S. 7)*. *B.* Aus Phenylhydroxylamin beim Behandeln mit Dimethylsulfat und Natriumdicarbonat in Wasser (BAMBERGER, LANDAU, *B.* **52**, 1102). {Aus Phenylhydroxylamin und Diazomethan ... B., *C.* **1898** II, 1013}; vgl. a. B., L., *B.* **52**, 1098). — Geht bei Einw. von heißem Alkohol in Glyoxim-N.N'-diphenyläther (Ergw. Bd. XI/XII, S. 177) über.

N-Acetyl-N-phenyl-hydroxylamin $C_8H_9O_2N = C_6H_5\cdot N(OH)\cdot CO\cdot CH_3$ *(S. 8)*. *B.* Aus Phenylhydroxylamin und Essigsäureanhydrid bei 0° (BAMBERGER, *B.* **51**, 637). Aus N-Phenyl-hydroxylamin und Thioessigsäure in Alkohol zuerst unter Kühlung, dann bei 60° (B.). — Löst sich in Ammoniak und Sodalösung. — Zersetzt sich bei mehrjährigem Aufbewahren unter Bildung von Essigsäure, Anilin, Acetanilid und harzigen Produkten. Gibt beim Behandeln mit Chlorkalk-Lösung oder beim Kochen mit salzsaurer Ferrichlorid-Lösung Nitrosobenzol. — Liefert mit Ferrichlorid in wäßr. Lösung eine violettrote Färbung, die auf Zusatz von etwas konz. Salzsäure in Rötlichbraun umschlägt.

O.N-Diacetyl-N-phenyl-hydroxylamin $C_{10}H_{11}O_3N = C_6H_5\cdot N(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Phenylhydroxylamin und überschüssigem Essigsäureanhydrid bei 0° (BAMBERGER, *B.* **51**, 639). — Prismen (aus Benzol + Gasolin). F: 43°. Leicht löslich in Benzol, Alkohol, Äther, Aceton und siedendem Ligroin, schwer löslich in Petroläther, sehr schwer in Wasser. — Wird durch 1n-Natronlauge zu N-Acetyl-N-phenyl-hydroxylamin und Phenylhydroxylamin verseift.

N-Benzoyl-N-phenyl-hydroxylamin $C_{13}H_{11}O_2N = C_6H_5\cdot N(OH)\cdot CO\cdot C_6H_5$ *(S. 8)*. *B.* Aus Phenylhydroxylamin und Benzoylchlorid in Natriumdicarbonat-Lösung oder Natriumacetat-Lösung (BAMBERGER, *B.* **52**, 1116). — Nadeln (aus Wasser). F: 121—122°. Leicht löslich in Benzol und Alkohol, weniger löslich in Äther, sehr schwer in Gasolin und kaltem Wasser. Löst sich leicht in Ammoniak und Alkalilaugen, schwerer in Sodalösung (vgl. a. B., *B.* **51**, 638 Anm. 2). — Verpufft beim Erhitzen im Glühröhrchen. — Gibt mit Eisenchlorid einen rotbraunen Niederschlag, der sich im Überschuß der Lösung mit dunkel kirschroter Farbe löst.

O-Methyl-N-benzoyl-N-phenyl-hydroxylamin $C_{14}H_{13}O_2N = C_6H_5\cdot N(O\cdot CH_3)\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus N-Benzoyl-N-phenyl-hydroxylamin, Methyljodid und Natriummethylat-Lösung (BAMBERGER, *B.* **52**, 1117). Aus N-Benzoyl-N-phenyl-hydroxylamin, Dimethylsulfat und Natronlauge (B.). — Krystalle (aus Gasolin). F: 54,5—55°. Sehr leicht löslich in den

üblichen organischen Lösungsmitteln, kaum löslich in Wasser. — Liefert beim Kochen mit wäßrig-methylalkoholischer Kalilauge Azobenzol. Gibt bei der Verseifung mit Natronlauge in Gegenwart von Aceton Azobenzol, Benzoesäure und andere Produkte.

O.N-Dibenzoyl-N-phenyl-hydroxylamin $C_{20}H_{15}O_3N = C_6H_5\cdot N(O\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CO\cdot C_6H_5$ *(S. 8)*. *B.* Aus N-Phenyl-hydroxylamin und Benzoylchlorid in Natriumdicarbonat-Lösung oder Natriumacetat-Lösung (Bamberger, *B.* **52**, 1116). Aus N-Benzoyl-N-phenyl-hydroxylamin und Benzoylchlorid in Natronlauge (B.). — Leicht löslich in heißem Alkohol, Äther und Benzol, sehr schwer in Gasolin, kaum löslich in heißem Wasser. — Verpufft beim Erhitzen.

N-Diphenylchloracetyl-N-phenyl-hydroxylamin $C_{20}H_{16}O_2NCl = C_6H_5\cdot N(OH)\cdot CO\cdot CCl(C_6H_5)_2$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die äther. Lösung der Verbindung $(C_6H_5)_2C{<}{}^{CO}_{O}{>}N\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 4282) (Staudinger, Jelagin, *B.* **44**, 372). In geringer Menge aus Diphenylchloressigsäurechlorid und Phenylhydroxylamin in Äther (St., J.). — Krystalle (aus Eisessig). F: 158,5—159,5°.

N-Carbäthoxy-N-phenyl-hydroxylamin, N-Oxy-N-phenyl-urethan $C_9H_{11}O_3N = C_6H_5\cdot N(OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Phenylhydroxylamin und Chlorameisensäureäthylester in Äther (Bamberger, *B.* **52**, 1120). — Prismen (aus Ligroin). F: 47,5°. Kp_{12}: 160—163°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Aceton, schwer in Gasolin und Ligroin; löslich in verd. Alkalien, beim Erhitzen tritt Zersetzung ein. — Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub in siedendem Eisessig N-Phenyl-urethan. — Die Lösungen in Alkohol bezw. Benzol geben bei Zusatz von Ferrichlorid-Lösung eine violette bezw. blutrote Färbung, die auf Zusatz von gewöhnlichem Äther verschwindet. — $NaC_9H_{10}O_3N$. Krystalle. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Die alkoh. Lösung färbt sich mit Ferrichlorid blau.

N-Cyan-N-phenyl-hydroxylamin $C_7H_6ON_2 = C_6H_5\cdot N(OH)\cdot CN$ *(S. 9)*. Unlöslich in Säuren, löslich in Alkalien; die alkal. Lösung zersetzt sich rasch (Wieland, Roseeu, *A.* **392**, 194). — Bei der Reduktion mit salzsaurer Zinnchlorür-Lösung unter Kühlung erhält man Blausäure, Anilin und Phenylcyanamid. — $C_7H_6ON_2 + 2HCl$. Wird beim Erwärmen mit Wasser auf 50° in die Komponenten gespalten. Gibt mit Ferrichlorid eine tiefblaue Färbung.

N'-Oxy-N.N.N'.N''-tetraphenyl-guanidin, N-Phenyl-hydroxylamin-N-carbonsäure-triphenylamidin $C_{25}H_{21}ON_3 = C_6H_5\cdot N(OH)\cdot C(:N\cdot C_6H_5)\cdot N(C_6H_5)_2$. *B.* Aus Chlorameisensäure-triphenylamidin und Phenylhydroxylamin in Toluol auf dem Wasserbad (Ley, Winkler, *B.* **47**, 2945). — Krystalle (aus Benzol). F: 166°. Leicht löslich in Benzol, schwer in Alkohol und Äther, unlöslich in Ligroin. — Gibt bei der Reduktion mit Schwefeldioxyd in Alkohol Tetraphenyl-guanidin. — Gibt mit Ferrichlorid in Äther eine bordeauxrote, in Alkohol eine dunkelblaue Lösung. — $Cu(C_{25}H_{20}ON_3)_2$. Schokoladenbraune, krystalline Masse. Zersetzt sich bei ca. 240°. Löslich in Chloroform, Äther und Benzol. — Kobaltsalz. Schwarze Krystalle. — Nickelsalz. Olivgrüne Tafeln. — Hydrochlorid. Tafeln (aus Alkohol + Äther). F: 194°.

O-Methyl-N-carbäthoxy-N-phenyl-hydroxylamin, N-Methoxy-N-phenyl-urethan $C_{10}H_{13}O_3N = C_6H_5\cdot N(O\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erwärmen von N-Oxy-N-phenyl-urethan mit Methyljodid und methylalkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbad (Bamberger, *B.* **52**, 1121). — Gelbes(?) Öl. Kp_{13}: 124°. Leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln. Ist mit Wasserdampf flüchtig. — Bei der Verseifung mit konz. Ammoniak bei Zimmertemperatur entstehen Urethan, Azobenzol, 4-Amino-diphenylamin und andere Produkte.

N-[4-Fluor-phenyl]-hydroxylamin $C_6H_6ONF = C_6H_4F\cdot NH\cdot OH$. *B.* Man sättigt eine Lösung von 4-Fluor-1-nitro-benzol in Alkohol erst mit Ammoniak und dann mit Schwefelwasserstoff (Rinkes, *C.* **1914** I, 2036). — Fast farblose Krystalle (aus Benzol). F: 90°. Unbeständig. Reizt die Haut.

N-[4-Jod-phenyl]-hydroxylamin $C_6H_6ONI = C_6H_4I\cdot NH\cdot OH$. *B.* Durch Reduktion von 4-Jod-1-nitro-benzol mit Zink und Ammoniumchlorid in siedendem verd. Alkohol (Bamberger, *B.* **28**, 249; B., Ham, *A.* **382**, 114). — Blättchen (aus Wasser). Sintert bei 70°; zersetzt sich bei ca. 105° (B., H.). — Gibt bei der Oxydation mit Ferrichlorid oder Chromsäure 4-Jod-1-nitroso-benzol und 4.4'-Dijod-azobenzol(?) (B.; B., H.).

N-[4-Chlor-phenyl]-N-[4-nitroso-phenyl]-hydroxylamin $C_{12}H_9O_2N_2Cl = ON\cdot C_6H_4\cdot N(OH)\cdot C_6H_4Cl$. *B.* Neben anderen Produkten aus 4-Chlor-1-nitroso-benzol beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure in Eisessig bei 20° (Bamberger, Ham, *A.* **382**, 91, 96). — Grüngelbe Blättchen (aus Aceton). F: 143° (korr.; Zers.; vorgewärmtes Bad). Sehr schwer löslich in Petroläther, schwer in kaltem Wasser, Alkohol, Benzol und Aceton; mit roter Farbe löslich

in Alkalien und Ammoniak. — Über Zersetzung bei langem Aufbewahren vgl. B., H., *A.* **382**, 99 Anm. Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und Ammoniumchlorid in siedender wäßriger Lösung 4'-Chlor-4-amino-diphenylamin; bei der Reduktion mit Zinkstaub und Salzsäure entsteht außerdem noch 4-Chlor-anilin. Verhalten gegen heiße verdünnte Schwefelsäure: B., H. — Gibt mit Ferrichlorid in Alkohol eine schwach grünlichbraune Färbung. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe.

N-[4-Brom-phenyl]-N-[4-nitroso-phenyl]-hydroxylamin $C_{12}H_9O_2N_2Br = ON \cdot C_6H_4 \cdot N(OH) \cdot C_6H_4Br$ *(S. 12)*. Ziemlich schwer löslich in siedendem Wasser mit goldgelber Farbe (BAMBERGER, HAM, *A.* **382**, 111). — Wird am Licht braun. Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und Ammoniumchlorid in siedender wäßriger Lösung 4'-Brom-4-amino-diphenylamin. — Gibt mit Ferrichlorid in Alkohol eine schwach grünlichbraune Färbung.

S. 12, Zeile 26 v. o. statt „**N-[2-Brom-phenyl]-N-[4-nitroso-phenyl]-hydroxylamin**" *lies* „**N-[4-Brom-phenyl]-N-[4-nitroso-phenyl]-hydroxylamin**".

N-[4-Jod-phenyl]-N-[4-nitroso-phenyl]-hydroxylamin $C_{12}H_9O_2N_2I = ON \cdot C_6H_4 \cdot N(OH) \cdot C_6H_4I$. *B.* Neben anderen Produkten aus 4-Jod-1-nitroso-benzol beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure in Eisessig bei 20° (BAMBERGER, HAM, *A.* **382**, 118). — Grünlichgelbe Blättchen (aus Aceton). F: 150—150,5° (korr.; Zers.). Sehr schwer löslich in Petroläther und Äther, leicht in heißem Aceton und Wasser; sehr schwer löslich in Ammoniak.

S. 12, Zeile 31 v. o. statt „**O-Acetyl-N-phenyl-N-[2-nitroso-phenyl]-hydroxylamin**" *lies* „**O-Acetyl-N-phenyl-N-[4-nitroso-phenyl]-hydroxylamin**".

N-[4-Jod-phenyl]-N-[2(oder 3)-jod-4-nitroso-phenyl]-hydroxylamin $C_{12}H_8O_2N_2I_2 = ON \cdot C_6H_3I \cdot N(OH) \cdot C_6H_4I$. *B.* Neben anderen Produkten aus 4-Jod-1-nitroso-benzol beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure in Eisessig bei 20—25° (BAMBERGER, HAM, *A.* **382**, 119). — Wurde nicht ganz rein erhalten. Braungelbe Krystalle (aus Aceton). F: 157° (korr.; Zers.; vorgewärmtes Bad). Mit roter Farbe löslich in Alkalien, weniger leicht löslich in Ammoniak.

Derivate des Schwefelanalogons des Phenylhydroxylamins.

N-Phenyl-S-[2-nitro-phenyl]-thiohydroxylamin $C_{12}H_{10}O_2N_2S = C_6H_5 \cdot NH \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus o-Nitro-phenylschwefelchlorid (Ergw. Bd. VI, S. 157) und Anilin in Äther (ZINCKE, FARR, *A.* **391**, 79). — Rote Krystalle (aus Benzin). F: 94°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, weniger löslich in Benzin. — Bei Einw. von konz. Salzsäure entsteht o-Nitro-phenylschwefelchlorid. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe. Färbt sich mit Salpetersäure (D: 1,4) zunächst grün und gibt dann eine blaue Lösung, die allmählich rot wird.

N-Phenyl-S-[4-nitro-phenyl]-thiohydroxylamin $C_{12}H_{10}O_2N_2S = C_6H_5 \cdot NH \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus 1 Mol p-Nitro-phenylschwefelchlorid (Ergw. Bd. VI, S. 160) und 2 Mol Anilin in Eisessig (ZINCKE, *A.* **400**, 19). — Blaßgelbe Blättchen oder Nadeln (aus Äther + Petroläther). F: 75°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig, schwer in Benzin.

N-Phenyl-S-[2-nitro-4-methyl-phenyl]-thiohydroxylamin $C_{13}H_{12}O_2N_2S = C_6H_5 \cdot NH \cdot S \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Nitro-4-methyl-phenylschwefelchlorid (Ergw. Bd. VI, S. 214) und Anilin in Äther (ZINCKE, *A.* **406**, 119). — Orangegelbe Krystalle (aus Chloroform + Benzin). F: 91°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol, ziemlich schwer in Äther.

N-Methyl-N-phenyl-S-[2-nitro-4-methyl-phenyl]-thiohydroxylamin $C_{14}H_{14}O_2N_2S = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot S \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Nitro-4-methyl-phenylschwefelchlorid (Ergw. Bd. VI, S. 214) und Methylanilin in Äther (ZINCKE, *A.* **406**, 120). — Gelbe Krystalle (aus Benzin + Benzol). F: 78°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform und Eisessig, weniger löslich in Äther und Benzin.

N-Phenyl-S-[1-chlor-naphthyl-(2)]-thiohydroxylamin $C_{16}H_{12}NClS = C_6H_5 \cdot NH \cdot S \cdot C_{10}H_6Cl$. *B.* Aus [1-Chlor-naphthyl-(2)]-schwefelchlorid (Ergw. Bd. VI, S. 318) und 2 Mol Anilin in heißem Benzol (ZINCKE, EISMAYER, *B.* **51**, 762). — Nadeln (aus Benzin). F: 132°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, ziemlich schwer in Benzin. — Bei Einw. von konz. Salzsäure erhält man Bis-[1-chlor-naphthyl-(2)]-disulfid und Bis-[1-chlor-naphthyl-(2)]-disulfoxyd.

N-Phenyl-S-triphenylmethyl-thiohydroxylamin $C_{25}H_{21}NS = C_6H_5 \cdot NH \cdot S \cdot C(C_6H_5)_3$. *B.* Aus Triphenylmethylschwefelchlorid (Ergw. Bd. VI, S. 353) und Anilin (VORLÄNDER, MITTAG, *B.* **52**, 421). — Tafeln (aus Chloroform + Alkohol). F: ca. 103°. Löslich in Benzol und Chloroform, schwer löslich in Alkohol und Petroläther. Unlöslich in verd. Säuren. — Färbt sich leicht bräunlich. Mit alkoh. Silbernitrat-Lösung entsteht ein schwarzbrauner Niederschlag.

N-Phenyl-S-[anthrachinonyl-(1)]-thiohydroxylamin $C_{20}H_{13}O_2NS = C_6H_5 \cdot NH \cdot S \cdot C_6H_3{<}{}^{CO}_{CO}{>}C_6H_4$. *B.* Aus Anthrachinonyl-(1)-schwefelbromid (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 657)

und 2 Mol Anilin in siedendem Benzol (FRIES, SCHÜRMANN, *B.* **52**, 2177). — Rote Nadeln (aus Benzol). F: 210°. Löslich in Eisessig, Benzol und Alkohol, schwer in Benzin. — Liefert beim Behandeln mit Bromwasserstoff-Eisessig Anthrachinonyl-(1)-schwefelbromid. Gibt beim Kochen mit Natriumsulfid und Alkali Anilin und Anthrachinonyl-(1)-mercaptan.

N-Phenyl-S-[anthrachinonyl-(2)]-thiohydroxylamin $C_{20}H_{13}O_2NS = C_6H_5\cdot NH\cdot S\cdot C_6H_3<{CO \atop CO}>C_6H_4$. *B.* Aus Anthrachinonyl-(2)-schwefelchlorid (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 662) und 2 Mol Anilin in Chloroform oder Benzol (FRIES, SCHÜRMANN, *B.* **52**, 2175). — Orangefarbene Nadeln (aus Methanol). F: 171°. Leicht löslich in Eisessig und Benzol, löslich in Alkohol, schwer löslich in Benzin. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blauviolett.

S-Trichlormethyl-N-phenyl-thiohydroxylamin $C_7H_6NCl_3S = C_6H_5\cdot NH\cdot S\cdot CCl_3$ *(S. 13)*. Gibt beim Erhitzen auf 125—130° Phenylisothiocyanat, Anilinhydrochlorid und eine unlösliche braune Verbindung $[C_7H_5NS]_x$ vom Schmelzpunkt 140° (JOHNSON, HEMINGWAY, *Am. Soc.* **38**, 1865).

N-Phenyl-S-[4-amino-anthrachinonyl-(1)]-thiohydroxylamin $C_{20}H_{14}O_2N_2S = C_6H_5\cdot NH\cdot S\cdot C_6H_2(NH_2)<{CO \atop CO}>C_6H_4$. *B.* Aus [4-Amino-anthrachinonyl-(1)]-schwefelbromid (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 506) und Anilin in Benzol (FRIES, SCHÜRMANN, *B.* **52**, 2193). — Rotviolette Nädelchen. F: 180° (Zers.). — Beim Erhitzen mit Natriumdisulfid und wäßr.-alkoh. Natronlauge entstehen Anilin und [4-Amino-anthrachinonyl-(1)]-mercaptan.

2. Hydroxylamine C_7H_9ON.

1. ***2-Hydroxylamino-toluol, N-o-Tolyl-hydroxylamin, β-o-Tolyl-hydroxylamin, o-Tolylhydroxylamin*** $C_7H_9ON = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot OH$.

6-Nitro-2-hydroxylamino-toluol, N-[3-Nitro-2-methyl-phenyl]-hydroxylamin $C_7H_8O_3N_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 14)*. *B.* {Bei der elektrolytischen Reduktion von 2.6-Dinitro-toluol .... (BRAND, ZÖLLER, *B.* **40**, 3330}; vgl. a. WIBAUT, *R.* **32**, 290). — Wird in 3 Modifikationen erhalten: 1. stabile, gelbe Krystalle (aus Benzol), F: 117—117,5°; 2. stabile, fast farblose Krystalle (aus Benzol), geht bei ca. 105° in die 1. Form über; 3. labile gelbe Nadeln (aus Benzol); die verschiedenen Formen lassen sich ineinander überführen (BR., *B.* **44**, 2046). — Liefert beim Erwärmen mit 25%iger Salzsäure auf dem Wasserbad 3.3'-Dinitro-2.2'-dimethyl-azoxybenzol und 5-Chlor-6-nitro-2-amino-toluol (BR., Z.; W.).

CH3
O2N· ·NH·OH

4.6-Dinitro-2-hydroxylamino-toluol, N-[3.5-Dinitro-2-methyl-phenyl]-hydroxylamin (?) $C_7H_7O_5N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Eine Verbindung, der vermutlich diese Konstitution zukommt, entsteht in geringer Menge neben 2.6-Dinitro-4-hydroxylamino-toluol bei der elektrolytischen Reduktion von 2.4.6-Trinitrotoluol in wäßrig-alkoholischer Essigsäure bei Gegenwart von Natriumacetat an einer Silberkathode bei 40—50° (BRAND, EISENMENGER, *J. pr.* [2] **87**, 503). — Hellgelbe Krystalle (aus Benzol). F: 109°.

CH3
O2N· ·NH·OH
(?)
NO2

N-o-Tolyl-S-[2-nitro-4-methyl-phenyl]-thiohydroxylamin $C_{14}H_{14}O_2N_2S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot S\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Nitro-4-methyl-phenylschwefelchlorid und o-Toluidin in Äther (ZINCKE, *A.* **406**, 119). — Braunrote Tafeln oder Blättchen. F: 140°.

N-o-Tolyl-S-triphenylmethyl-thiohydroxylamin $C_{26}H_{23}NS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot S\cdot C(C_6H_5)_3$. *B.* Aus Triphenylmethylschwefelchlorid und o-Toluidin (VORLÄNDER, MITTAG, *B.* **52**, 422). — Fast farblose Blättchen (aus Toluol). F: ca. 141°.

S-Trichlormethyl-N-o-tolyl-thiohydroxylamin $C_8H_8NCl_3S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot S\cdot CCl_3$ *(S. 14)*. Gibt beim Erwärmen auf 128° o-Tolylisothiocyanat (JOHNSON, HEMINGWAY, *Am. Soc.* **38**, 1866). — Verbindung $C_8H_7NCl_2S$ oder $C_{16}H_{14}N_2Cl_4S_2$ *(S. 14)*. F: 112°; zersetzt sich bei 145° (J., H., *Am. Soc.* **38**, 1865).

2. ***3-Hydroxylamino-toluol, N-m-Tolyl-hydroxylamin, β-m-Tolyl-hydroxylamin, m-Tolylhydroxylamin*** $C_7H_9ON = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot OH$.

N-Carbäthoxy-N-m-tolyl-hydroxylamin, N-Oxy-N-m-tolyl-urethan $C_{10}H_{13}O_3N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N(OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus N-m-Tolyl-hydroxylamin und Chlorameisensäureäthylester in Äther (BAMBERGER, *B.* **52**, 1121). — Krystalle. F: 30°.

3. ***4-Hydroxylamino-toluol, N-p-Tolyl-hydroxylamin, β-p-Tolyl-hydroxylamin, p-Tolylhydroxylamin*** $C_7H_9ON = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot OH$ *(S. 15)*. Liefert bei Einw. von kalter verdünnter Schwefelsäure Toluchinol (BAMBERGER, *B.* **33**, 3615 Anm. 2; **36**, 2031; *A.* **390**, 164). {Beim Erwärmen mit verd. Schwefelsäure ... (BA., *B.* **28**, 246}; *A.* **390**, 180). Bei Einw. von konz. Schwefelsäure unterhalb 0° erhält man

die Verbindung $(C_7H_7N)_x$ [Rötlichgelbes amorphes Pulver. Sintert bei 130—135°, schmilzt bei 155—160°. Leicht löslich in Chloroform, schwer in anderen Lösungsmitteln] und die Verbindung $C_{28}H_{28}N_4 + H_2O$ [Dunkelgraues, amorphes Pulver. Schmilzt nicht bis 270°. Sehr schwer löslich in Chloroform, löslich in verdünnten Mineralsäuren] (BA., *A.* **390**, 182). p-Tolylhydroxylamin liefert bei Einw. von 4-Nitro-toluol und konz. Schwefelsäure bei —3° bis —4° 5-Nitro-4'-amino-2-methyl-diphenylmethan (BA., *A.* **390**, 187). Beim Erhitzen mit Phenol und verd. Schwefelsäure erhält man 4'-Oxy-4-methyl-diphenylamin, p.p'-Azoxytoluol und Toluhydrochinon (BA., *A.* **390**, 189).

N.N-Di-p-tolyl-hydroxylamin $C_{14}H_{15}ON = (CH_3 \cdot C_6H_4)_2N \cdot OH$. *B.* Aus p-Nitrosotoluol und p-Tolylmagnesiumbromid in absol. Äther bei —5° bis —10° (WIELAND, ROSEEU, *B.* **48**, 1118). — Gelbliche Krystalle. Färbt sich bei 80° rot. F: 91—92° (Zers.). Sehr leicht löslich in Äther, Alkohol, Benzol und Chloroform, schwer in Petroläther; unlöslich in Säuren und Alkalien. — Zersetzt sich nach einigen Tagen unter Bildung von Di-p-tolylamin und eines roten Produktes. Bei der Reduktion entsteht Di-p-tolylamin. Beim Behandeln mit Chlorwasserstoff in Äther erhält man 2.6-Dimethyl-9.10-di-p-tolyl-9.10-dihydro-phenazin. N.N-Di-p-tolyl-hydroxylamin liefert mit N.N-Diphenyl-hydrazin einen rotvioletten Farbstoff. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe, die nach kurzer Zeit in Grün umschlägt.

N-Cyan-N-p-tolyl-hydroxylamin $C_8H_8ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(OH) \cdot CN$. *B.* Aus N-p-Tolyl-hydroxylamin, Bromcyan und überschüssigem Natriumdicarbonat in Alkohol (WIELAND, ROSEEU, *A.* **392**, 195). — Krystalle, die sich nach wenigen Minuten zersetzen. — $C_8H_8ON_2 + 2HCl$. Krystalle. Zersetzt sich bei 155°.

N-p-Tolyl-hydroxylamin-N-carbonsäure-triphenylamidin, N''-Oxy-N.N.N'-triphenyl-N''-p-tolyl-guanidin $C_{26}H_{23}ON_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(OH) \cdot C(:N \cdot C_6H_5) \cdot N(C_6H_5)_2$. *B.* Aus Chlorameisensäure-triphenylamidin und N-p-Tolyl-hydroxylamin in Toluol auf dem Wasserbad (LEY, WINKLER, *B.* **47**, 2946). — Schwach grünliche Nadeln. F: 164°. — Cuprisalz. Rotbraune Blättchen (aus Xylol).

2.6-Dinitro-4-hydroxylamino-toluol, N-[3.5-Dinitro-4-methyl-phenyl]-hydroxylamin $C_7H_7O_5N_3$, s. nebenstehende Formel (*S. 17*). *B.* Entsteht neben anderen Produkten aus 2.4.6-Trinitro-toluol bei der elektrolytischen Reduktion in wäßrig-alkoholischer Essigsäure bei Gegenwart von Natriumacetat an einer Silberkathode bei 40—50° (BRAND, EISENMENGER, *J. pr.* [2] **87**, 501). — Liefert beim Erwärmen mit konz. Salzsäure 2.6-Dinitro-4-amino-toluol und 3.5.3'.5'-Tetranitro-4.4'-dimethyl-azoxybenzol (ANSCHÜTZ, ZIMMERMANN, *B.* **48**, 153; BR., EI.; vgl. a. COHEN, DAKIN, *Soc.* **81**, 27). Beim Kochen mit wäßrig-alkoholischer Salzsäure und Kupferpulver erhält man 2.6-Dinitro-4-amino-toluol (BR., EI.). Bei Einw. von Phosphorpentachlorid in Äther entstehen 3.5.3'.5'-Tetranitro-4.4'-dimethyl-azobenzol und 2.6-Dinitro-4-amino-toluol (BR., EI.).

CH_3
O_2N · NO_2
$NH \cdot OH$

S-[2-Nitro-phenyl]-N-p-tolyl-thiohydroxylamin $C_{13}H_{12}O_2N_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus o-Nitro-phenylschwefelchlorid und p-Toluidin in Äther (ZINCKE, FARR, *A.* **391**, 80). — Gelbe Nadeln oder Blättchen (aus Eisessig oder Benzin). F: 133°. Leicht löslich in Eisessig, Benzol und Chloroform, weniger löslich in Benzin.

S-[4-Nitro-phenyl]-N-p-tolyl-thiohydroxylamin $C_{13}H_{12}O_2N_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus p-Nitro-phenylschwefelchlorid und 2 Mol p-Toluidin in Äther (ZINCKE, LENHARDT, *A.* **400**, 20). — Gelbe Nadeln (aus verd. Methanol). F: 73°. Schwer löslich in Benzin, sonst leicht löslich.

N-p-Tolyl-S-[2-nitro-4-methyl-phenyl]-thiohydroxylamin $C_{14}H_{14}O_2N_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot S \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Nitro-4-methyl-phenylschwefelchlorid und p-Toluidin in Äther (ZINCKE, *A.* **406**, 119). — Gelbbraune Prismen. F: 81°.

S-Trichlormethyl-N-p-tolyl-thiohydroxylamin $C_8H_8NCl_3S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot S \cdot CCl_3$ (*S. 17*). F: 72°; bei 145° tritt heftige Zersetzung ein (JOHNSON, HEMINGWAY, *Am. Soc.* **38**, 1864). — Gibt bei längerem Erwärmen auf 110—120° p-Tolylisothiocyanat und eine braune, unlösliche Verbindung $[C_8H_7NS]_x$ (schmilzt nicht bis 270°), die auch beim Erhitzen der nachfolgenden Verbindung $C_8H_7NCl_2S$ oder $C_{16}H_{14}N_2Cl_4S_2$ auf 140—145° entsteht. — Verbindung $C_8H_7NCl_2S$ oder $C_{16}H_{14}N_2Cl_4S_2$ (*S. 17*). Nadeln (aus Äther). Zersetzt sich bei 145° explosionsartig. Beim Erwärmen auf 140—145° erhält man p-Tolylisothiocyanat und die Verbindung $[C_8H_7NS]_x$ (s. o.).

4. ***ω-Hydroxylamino-toluol, N-Benzyl-hydroxylamin, β-Benzyl-hydroxylamin*** $C_7H_9ON = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot OH$ (*S. 17*). *B.* {Das salzsaure Salz ...; man erhält die freie Base ... (BEHREND, LEUCHS, *A.* **257**, 214}; JONES, SNEED, *Am. Soc.* **39**, 677). Beim Kochen von Benzophenonoxim-N-benzyläther (Ergw. Bd. XI/XII, S. 456) mit alkoh. Salzsäure (ALESSANDRI, *R. A. L.* [5] **23** II, 220).

Bisnitrosylbenzyl $C_{14}H_{14}O_2N_2 = (C_6H_5 \cdot CH_2)_2N_2O_2$ *(S. 19)*. Beim Erhitzen der Krystalle erhält man unter gewissen Bedingungen eine grünblaue Schmelze, die rasch gelb wird; die Lösungen in kaltem Eisessig und in heißem Alkohol, Chloroform und Benzol zeigen eine schwach blaugrüne, rasch verblassende Färbung (BAMBERGER, *B.* **44**, 3066).

N.N-Dibenzyl-hydroxylamin $C_{14}H_{15}ON = (C_6H_5 \cdot CH_2)_2N \cdot OH$ *(S. 19)*. Liefert bei der Oxydation mit gelbem Quecksilberoxyd in Chloroform N-Benzyl-isobenzaldoxim (Ergw. Bd. XI/XII, S. 455) (ANGELI, ALESSANDRI, AIAZZI-MANCINI, *R. A. L.* [5] **20 I**, 554).

N-Formyl-N-benzyl-hydroxylamin, N-Benzyl-formhydroxamsäure $C_8H_9O_2N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(OH) \cdot CHO$. *B.* Bei 2-wöchiger Einw. von Ameisensäureäthylester auf N-Benzylhydroxylamin bei Zimmertemperatur (JONES, SNEED, *Am. Soc.* **39**, 677). — Nadeln (aus Äther + Ligroin). F: 49—50°. Leicht löslich in Äther und Alkohol, schwer in Wasser. — Beim Erwärmen mit Chlorwasserstoff in Eisessig auf dem Wasserbad entstehen Benzaldehyd, Benzylamin und Formamid. Beim Erhitzen mit Phosphorpentoxyd erhält man Benzylisocyanat. — $Cu(C_8H_8O_2N)_2$. Graublaue Krystalle (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen.

N-Acetyl-N-benzyl-hydroxylamin, N-Benzyl-acethydroxamsäure $C_9H_{11}O_2N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(OH) \cdot CO \cdot CH_3$ *(S. 22)*. *B.* Durch Einw. von Benzolsulfhydroxamsäure auf Phenylaceton in alkoh. Kalilauge (ANGELI, *R. A. L.* [5] **21 I**, 624). — F: 127°. — $Cu(C_9H_{10}O_2N)_2$.

N-Benzyl-N-[α-oximino-benzyl]-hydroxylamin, Benzoesäure-[N-benzyl-oxyamid]-oxim, Oxim der N-Benzyl-benzhydroxamsäure $C_{14}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(OH) \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen von 2 Mol salzsaurem N-Benzyl-hydroxylamin mit je 1 Mol Benzhydroximsäurechlorid und Natriumäthylat in alkoh. Lösung auf 30—40° (LEY, ULRICH, *B.* **47**, 2943). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 112—113°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser. — Gibt mit Ferrichlorid eine tiefblaue Färbung. — $Cu(C_{14}H_{13}O_2N_2)_2$. Rotbraune Krystalle. Verpufft bei 133—135°. Leicht löslich in Chloroform, Benzol, Eisessig und Pyridin. — $C_{14}H_{14}O_2N_2 + HCl$. Krystalle. F: 170° (Zers.).

N-Benzyl-hydroxylamin-N-carbonsäure-phenylamidin (?) $C_{14}H_{15}ON_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(OH) \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot C_6H_5$(?). *B.* Eine Verbindung, der vermutlich diese Konstitution zukommt, entsteht aus Phenylcyanamid und N-Benzyl-hydroxylamin in Alkohol (LEY, WINKLER, *B.* **47**, 2947). — $Ni(C_{14}H_{14}ON_3)_2$. Dunkle Krystalle. Schwer löslich in Alkohol und Äther.

N-Benzyl-hydroxylamin-N-carbonsäure-triphenylamidin, N″-Oxy-N.N.N′-triphenyl-N″-benzyl-guanidin $C_{26}H_{23}ON_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(OH) \cdot C(:N \cdot C_6H_5) \cdot N(C_6H_5)_2$. *B.* Aus Chlorameisensäure-triphenylamidin und N-Benzyl-hydroxylamin in Toluol (LEY, WINKLER, *B.* **47**, 2947). — Krystalle (aus Benzol). F: 139°. Löslich in organischen Lösungsmitteln. — Gibt mit Ferrichlorid in Alkohol eine violette, bald schwarzgrün werdende Färbung.

3. Hydroxylamine $C_8H_{11}ON$.

1. ***α-Hydroxylamino-α-phenyl-äthan*** $C_8H_{11}ON = C_6H_5 \cdot CH(NH \cdot OH) \cdot CH_3$.

β-Nitro-α-hydroxylamino-α-phenyl-äthan $C_8H_{10}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot CH(NH \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot NO_2$. *B.* Aus ω-Nitro-styrol beim Behandeln mit 1 Mol Hydroxylamin in Alkohol (POSNER, *A.* **389**, 114). — Krystalle (aus Alkohol). F: 99—100°. Schwer löslich in Wasser; leicht löslich in verd. Natronlauge und verd. Salzsäure. — Reduziert FEHLINGsche Lösung und ammoniakalische Silberlösung in der Kälte.

2. ***2-Hydroxylamino-1.3-dimethyl-benzol, 2-Hydroxylamino-m-xylol, N-[2.6-Dimethyl-phenyl]-hydroxylamin*** $C_8H_{11}ON$, s. nebenstehende Formel *(S. 29)*.

(Formel: Benzolring mit CH_3, $NH \cdot OH$, CH_3)

Verbindung $[C_9H_{12}O_2]_x$. Ebullioskopisches Verhalten in Aceton und Methoxyl-Gehalt: BAMBERGER, *B.* **51**, 631, 633. — *B.* Entsteht neben 2-Amino-5-methoxy-1.3-dimethylbenzol beim Behandeln von N-[2.6-Dimethyl-phenyl]-hydroxylamin mit methylalkoholischer Schwefelsäure unter Luftausschluß (B., *B.* **36**, 2040; **51**, 631). — Körnige Krystalle (aus Ligroin), Prismen (aus Aceton). F: 139—140° (vorgewärmtes Bad). Ziemlich leicht löslich in kaltem Alkohol und Benzol, schwer in kaltem Ligroin, kaum löslich in heißem Wasser. — Beim Erhitzen auf 250—270° entstehen Formaldehyd und 2-Oxy-1.3-dimethyl-benzol. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit rotbrauner Farbe.

3. ***4-Hydroxylamino-1.3-dimethyl-benzol, 4-Hydroxylamino-m-xylol, N-[2.4-Dimethyl-phenyl]-hydroxylamin*** $C_8H_{11}ON$, s. nebenstehende Formel *(S. 29)*. *B.* {Durch Reduktion von 4-Nitro-1.3-dimethylbenzol...; BAMBERGER, BRADY, *B.* **33**, 3642}; vgl. a. BA., REBER, *B.* **46**, 792). — Beim Behandeln mit konz. Salzsäure erhält man 5-Chlor-2.4-dimethyl-anilin und 6-Chlor-2.4-dimethyl-anilin (BA., R., *B.* **46**, 800).

(Formel: Benzolring mit CH_3, CH_3, $NH \cdot OH$)

4. Hydroxylamine $C_9H_{13}ON$.

1. ***1¹-Hydroxylamino-1-propyl-benzol*** $C_9H_{13}ON = C_6H_5 \cdot CH(C_2H_5) \cdot NH \cdot OH$.

N-Phenyl-N-[α-phenyl-propyl]-hydroxylamin $C_{15}H_{17}ON = C_6H_5 \cdot CH(C_2H_5) \cdot N(OH) \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von N-Phenyl-isobenzaldoxim mit 1 Mol Äthylmagnesiumjodid in Äther (ANGELI, ALESSANDRI, AIAZZI-MANCINI, *R. A. L.* [5] **20** I, 549). — Prismen (aus Alkohol). F: 127°. Leicht löslich in Äther, schwer in Alkohol. — Färbt sich am Licht gelb. Beim Erwärmen mit Kaliumpermanganat-Lösung entsteht Nitrosobenzol.

2. ***5-Hydroxylamino-1.2.4-trimethyl-benzol, N-[2.4.5-Trimethyl-phenyl]-hydroxylamin, N-Pseudocumyl-hydroxylamin*** $C_9H_{13}ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 5-Nitro-pseudocumol mit Zinkstaub und Ammoniumchlorid in verd. Alkohol bei 60—70° (BAMBERGER, *B.* **43**, 1848). — Nadeln (aus Äther + Petroläther). F: 103,5—104,5° (vorgewärmtes Bad). Leicht löslich in heißem Wasser und heißem Alkohol, sehr schwer in Petroläther. — Gibt bei mehrtägiger Einw. von verd. Schwefelsäure 2.4.5-Trimethyl-chinol.

CH_3 / $\cdot CH_3$ / $HO \cdot NH \cdot$ / CH_3

2. Monohydroxylamine $C_nH_{2n-11}ON$.

Hydroxylamine $C_{10}H_9ON$.

1. ***1-Hydroxylamino-naphthalin, N-[α-Naphthyl]-hydroxylamin*** $C_{10}H_9ON = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot OH$ *(S. 32)*. Gibt mit Ammoniak und Amylnitrit in Äther oder Benzol 1-Nitrosohydroxylamino-naphthalin (Syst. No. 2219) (BAUDISCH, *Ch. Z.* **35**, 1141; D. R. P. 227659; *C.* **1910** II, 1578; *Frdl.* **10**, 127; B., FÜRST, *B.* **45**, 3428).

S-[2-Nitro-phenyl]-N-α-naphthyl-thiohydroxylamin $C_{16}H_{12}O_2N_2S = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus o-Nitro-phenylschwefelchlorid (Ergw. Bd. VI, S. 157) und α-Naphthylamin in Chloroform unter Kühlung (ZINCKE, FARR, *A.* **391**, 80). — Rote Nadeln (aus Chloroform + Benzin). F: 129°. Leicht löslich in Chloroform, Alkohol und Eisessig, schwer in Benzin.

S-[2-Nitro-4-methyl-phenyl]-N-α-naphthyl-thiohydroxylamin $C_{17}H_{14}O_2N_2S = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot S \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Nitro-4-methyl-phenylschwefelchlorid (Ergw. Bd. VI, S. 214) und 2 Mol α-Naphthylamin in Benzol (ZINCKE, *A.* **406**, 120). — Orangegelbe Nadeln (aus Chloroform + Benzin). F: 143°. Ziemlich leicht löslich in Benzol, Chloroform und Eisessig, schwer in Äther.

N-[Naphthyl-(1)]-S-[1-chlor-naphthyl-(2)]-thiohydroxylamin $C_{20}H_{14}NClS = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot S \cdot C_{10}H_6Cl$. *B.* Aus [1-Chlor-naphthyl-(2)]-schwefelchlorid (Ergw. Bd. VI, S. 318) und α-Naphthylamin in Benzol auf dem Wasserbad (ZINCKE, EISMAYER, *B.* **51**, 762). — Krystalle (aus Benzol + Benzin). F: 154°. Leicht löslich in Benzol, schwer in Alkohol und Benzin. — Gibt bei Einw. von konz. Salzsäure Bis-[1-chlor-naphthyl-(2)]-disulfid und Bis-[1-chlor-naphthyl-(2)]-disulfoxyd. Liefert mit Benzoldiazoniumchlorid einen roten Farbstoff.

2. ***2-Hydroxylamino-naphthalin, N-[β-Naphthyl]-hydroxylamin*** $C_{10}H_9ON = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot OH$. *B.* Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine mit Ammoniak gesättigte alkoholische Lösung von 2-Nitro-naphthalin (BAUDISCH, FÜRST, *B.* **50**, 324). — Blättchen (aus Chloroform). F: 126°. — Geht beim Behandeln mit Ammoniak und Amylnitrit in Äther in 2-Nitrosohydroxylamino-naphthalin (Syst. No. 2219) über.

S-[2-Nitro-phenyl]-N-β-naphthyl-thiohydroxylamin $C_{16}H_{12}O_2N_2S = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus o-Nitro-phenylschwefelchlorid (Ergw. Bd. VI, S. 157) und 2 Mol β-Naphthylamin in Äther unter Kühlung (ZINCKE, FARR, *A.* **391**, 80). — Rote Krystalle (aus Eisessig). F: 188°. Schwer löslich in Alkohol und Äther, leicht in Eisessig und Benzol.

S-[2-Nitro-4-methyl-phenyl]-N-β-naphthyl-hydroxylamin $C_{17}H_{14}O_2N_2S = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot S \cdot C_6H_3(NO_2)(CH_3)$. *B.* Aus 2-Nitro-4-methyl-phenylschwefelchlorid (Ergw. Bd. VI, S. 214) und 2 Mol β-Naphthylamin in Benzol (ZINCKE, *A.* **406**, 121). — Orangegelbe Nädelchen (aus Eisessig). F: 177°.

N-[Naphthyl-(2)]-S-[1-chlor-naphthyl-(2)]-thiohydroxylamin $C_{20}H_{14}NClS = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot S \cdot C_{10}H_6Cl$. *B.* Aus [1-Chlor-naphthyl-(2)]-schwefelchlorid (Ergw. Bd. VI, S. 318) und β-Naphthylamin in Benzol auf dem Wasserbad (ZINCKE, EISMAYER, *B.* **51**, 763). — Nadeln (aus Benzol + Benzin). F: 132—133°. Leicht löslich in Äther und Benzol, löslich in Alkohol und Benzin. — Beim Kochen mit Eisessig-Chlorwasserstoff entsteht [1-Chlor-naphthyl-(2)]-[2-amino-naphthyl-(1)]-sulfid.

3. Monohydroxylamine $C_nH_{2n-13}ON$.

α-Hydroxylamino-diphenylmethan, N-Benzhydryl-hydroxylamin $C_{13}H_{13}ON = (C_6H_5)_2CH \cdot NH \cdot OH$.

N-Phenyl-N-benzhydryl-hydroxylamin $C_{19}H_{17}ON = (C_6H_5)_2CH \cdot N(OH) \cdot C_6H_5$. *B.* Aus N-Phenyl-isobenzaldoxim und Phenylmagnesiumbromid in Äther (ANGELI, ALESSANDRI, AIAZZI-MANCINI, *R. A. L.* [5] **20** I, 549). — Krystalle (aus Alkohol). F: 127°. Leicht löslich in Äther, schwer in Alkohol. — Wird am Licht langsam gelb. Liefert bei der Reduktion mit Zink und Essigsäure in Alkohol Phenylbenzhydrylamin. Bei Einw. von gelbem Quecksilberoxyd, Wasserstoffperoxyd, Äthylmagnesiumjodid, Phenylmagnesiumbromid oder Benzaldehyd in Gegenwart von Luft in siedendem Äther entsteht N-Phenyl-benzophenonisoxim (Ergw. Bd. XI/XII, S. 175).

N-Benzyl-N-benzhydryl-hydroxylamin $C_{20}H_{19}ON = (C_6H_5)_2CH \cdot N(OH) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus N-Benzyl-isobenzaldoxim (Ergw. Bd. XI/XII, S. 455) und Phenylmagnesiumbromid in siedendem Äther (ANGELI, ALESSANDRI, AIAZZI-MANCINI, *R. A. L.* [5] **20** I, 554). — Farblose Masse (aus Petroläther). F: 105°. Ziemlich leicht löslich in Äther. — Wird durch Kaliumpermanganat oxydiert. Beim Kochen mit gelbem Quecksilberoxyd in Äther entsteht N-Benzhydryl-isobenzaldoxim (Ergw. Bd. XI/XII, S. 549) (AN., AL., AI.-M.; A., *R. A. L.* [5] **23** II, 132, 221).

4. Monohydroxylamine $C_nH_{2n-21}ON$.

α-Hydroxylamino-triphenylmethan, N-Triphenylmethyl-hydroxylamin $C_{19}H_{17}ON = (C_6H_5)_3C \cdot NH \cdot OH$ *(S. 33)*. *B.* {Aus Triphenylchlormethan ... (MOTHWURF, *B.* **37**, 3152}; vgl. STIEGLITZ, LEECH, *B.* **46**, 2150; *Am. Soc.* **36**, 289). — Krystalle (aus Äther). F: 130—135°. — Gibt beim Kochen mit Phosphorpentachlorid und Äther salzsaures Benzophenonanil. Liefert bei Einw. von Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid bei Zimmertemperatur und nachfolgender Zersetzung durch Wasser Triphenylcarbinol. Das salzsaure Salz gibt beim Erwärmen mit Phosphorpentoxyd auf 75° Benzophenonanil und geringere Mengen Benzophenon. Bei Einw. von Eisessig oder Acetanhydrid oder von einem Gemisch aus Eisessig, Acetanhydrid und Chlorwasserstoff auf N-Triphenylmethylhydroxylamin und nachfolgender Zersetzung durch Wasser entsteht Triphenylcarbinol. N-Triphenylmethyl-hydroxylamin gibt beim Erhitzen mit Benzaldehyd auf 120—140° Triphenylcarbinol und N-Triphenylmethyl-isobenzaldoxim (Ergw. Bd. XI/XII, S. 558). — $C_{19}H_{17}ON + HCl$. F: 158—160°. Löslich in Alkohol, unlöslich in kaltem Wasser, Ligroin und Äther.

N-Methyl-N-triphenylmethyl-hydroxylamin $C_{20}H_{19}ON = (C_6H_5)_3C \cdot N(CH_3) \cdot OH$. *B.* Aus Triphenylmethylchlorid und Methylhydroxylamin in Methanol + Benzol (STIEGLITZ, LEECH, *Am. Soc.* **36**, 297; vgl. ST., STAGNER, *Am. Soc.* **38**, 2065). — Krystalle (aus Ligroin). F: 113°; löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform und Äther (ST., L.). — Beim Erwärmen mit Salzsäure, bei Einw. von Phosphoroxychlorid + Phosphorpentachlorid oder beim Behandeln mit einem Gemisch aus Eisessig, Acetanhydrid und Chlorwasserstoff und nachfolgendem Zersetzen mit Wasser erhält man Triphenylcarbinol und N-Methyl-hydroxylamin (ST., L.). Die gleichen Produkte erhält man beim Erhitzen von salzsaurem N-Methyl-N-triphenylmethyl-hydroxylamin mit Phosphorpentoxyd (ST., L.). N-Methyl-N-triphenylmethylhydroxylamin liefert beim Erwärmen mit Phosphorpentachlorid in Äther und nachfolgenden Behandeln mit Salzsäure Methylanilin, Benzophenon und Triphenylcarbinol (ST., ST.; vgl. ST., L.). — Hydrochlorid. F: 102° (ST., L.). Löslich in Alkohol und Chloroform, unlöslich in Äther, Ligroin und kaltem Wasser.

N-Triphenylmethyl-O(oder N)-benzoyl-hydroxylamin $C_{26}H_{21}O_2N = (C_6H_5)_3C \cdot NH \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$ oder $(C_6H_5)_3C \cdot N(OH) \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus N-Triphenylmethyl-hydroxylamin und 0,5 Mol Benzoylchlorid in Äther (STIEGLITZ, LEECH, *Am. Soc.* **36**, 291). — Krystalle (aus Chloroform + Ligroin). F: 155°. Löslich in Äther, Chloroform und Benzol. — Beim Erwärmen mit Natronkalk auf 160—165° entsteht Benzophenonanil. — Gibt mit Ferrichlorid-Lösung keine Färbung.

N-[4-Chlor-triphenylmethyl]-hydroxylamin $C_{19}H_{16}ONCl = C_6H_4Cl \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot NH \cdot OH$. *B.* Aus 4-Chlor-triphenylchlormethan und Hydroxylamin in Methanol (STIEGLITZ, LEECH, *Am. Soc.* **36**, 294). — Krystalle (aus Ligroin oder Ligroin + Alkohol). F: 117°. Löslich in Äther, Benzol und Chloroform. — Beim Erwärmen mit Phosphorpentachlorid in Äther

und nachfolgenden Erwärmen mit alkoh. Salzsäure erhält man Anilin, 4-Chlor-anilin, Benzophenon und 4-Chlor-benzophenon (St., L., *Am. Soc.* **36**, 295, 607). — Hydrochlorid. Löslich in Alkohol, unlöslich in Äther, Ligroin und kaltem Wasser. Wird beim Erwärmen mit Wasser zersetzt.

N-[4.4'-Dichlor-triphenylmethyl]-hydroxylamin $C_{19}H_{15}ONCl_2 = (C_6H_4Cl)_2C(C_6H_5)\cdot NH\cdot OH$. *B.* Aus Phenyl-bis-[4-chlor-phenyl]-chlormethan und Hydroxylamin in Methanol (Stagner, *Am. Soc.* **38**, 2074). — Gelbliche gummiartige Masse. Löslich in Äther, Alkohol, Ligroin und Benzol. — Bei Einw. von Phosphorpentachlorid in Äther und nachfolgender Verseifung mit Salzsäure erhält man Anilin, 4-Chlor-anilin, 4-Chlor-benzophenon und 4.4'-Dichlor-benzophenon. — $C_{19}H_{15}ONCl_2 + HCl$. Farblose Masse. F: 129—130°. Löslich in Alkohol, schwer löslich in Äther, unlöslich in Benzol und Ligroin.

N-[4-Brom-triphenylmethyl]-hydroxylamin $C_{19}H_{16}ONBr = C_6H_4Br\cdot C(C_6H_5)_2\cdot NH\cdot OH$. *B.* Aus 4-Brom-triphenylchlormethan in Benzol und Hydroxylamin in wenig Methanol (Stagner, *Am. Soc.* **38**, 2071). — Gelbe weiche Masse. — Beim Behandeln mit Phosphorpentachlorid in Äther und nachfolgenden Verseifen mit Salzsäure erhält man Anilin, 4-Brom-anilin, Benzophenon und 4-Brom-benzophenon. — $C_{19}H_{16}ONBr + HCl$. F: 144—145° (Zers.). Löslich in Alkohol, sehr schwer löslich in Äther, unlöslich in Ligroin.

N-Methyl-N-[4-brom-triphenylmethyl]-hydroxylamin $C_{20}H_{18}ONBr = C_6H_4Br\cdot C(C_6H_5)_2\cdot N(CH_3)\cdot OH$. *B.* Aus 4-Brom-triphenylchlormethan und Methylhydroxylamin in Methanol + Benzol (Stieglitz, Stagner, *Am. Soc.* **38**, 2067). — Weiche Masse. — Beim Erwärmen mit Phosphorpentachlorid in Äther und nachfolgenden Verseifen mit Salzsäure erhält man Methylanilin, N-Methyl-4-brom-anilin, Benzophenon und 4-Brom-benzophenon. — $C_{20}H_{18}ONBr + HCl$. Farblose Masse. Sintert bei 70°. Löslich in Chloroform, Alkohol und Äther, unlöslich in Ligroin. Spaltet bei Zimmertemperatur langsam Chlorwasserstoff ab.

N-[4-Chlor-4'-brom-triphenylmethyl]-hydroxylamin $C_{19}H_{15}ONClBr = C_6H_4Cl\cdot C(C_6H_4Br)(C_6H_5)\cdot NH\cdot OH$. *B.* Aus 4'-Chlor-4-brom-triphenylchlormethan in Benzol und Hydroxylamin in wenig Methanol (Stagner, *Am. Soc.* **38**, 2079). — Gelber Sirup. — Bei Einw. von Phosphorpentachlorid in Äther und nachfolgender Verseifung mit Salzsäure erhält man Anilin, 4-Chlor-anilin und 4-Brom-anilin neben anderen Produkten. — $C_{19}H_{15}ONClBr + HCl$. Sintert bei 45°. Löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, unlöslich in Ligroin. Wird durch Wasser zersetzt.

N-[4.4'-Dibrom-triphenylmethyl]-hydroxylamin $C_{19}H_{15}ONBr_2 = (C_6H_4Br)_2C(C_6H_5)\cdot NH\cdot OH$. *B.* Aus 4.4'-Dibrom-triphenylchlormethan und Hydroxylamin in Benzol + Alkohol (Stagner, *Am. Soc.* **38**, 2077). — Gelbe Flüssigkeit. — Beim Kochen mit Phosphorpentachlorid in Äther und nachfolgenden Verseifen mit Salzsäure erhält man Anilin, 4-Brom-anilin, 4-Brom-benzophenon und 4.4'-Dibrom-benzophenon. — $C_{19}H_{15}ONBr_2 + HCl$. Erweicht bei 75°. Löslich in Methanol, Alkohol und Äther, unlöslich in Ligroin.

B. Oxy-hydroxylamine.

1. Hydroxylaminoderivate der Monooxy-Verbindungen.

a) Hydroxylaminoderivate der Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-6}O$.

1. Hydroxylaminoderivate des Phenols $C_6H_6O = C_6H_5\cdot OH$.

2-Hydroxylamino-1-o-toluolsulfonyloxy-benzol, o-Toluolsulfonsäure-[2-hydroxylamino-phenylester] $C_{13}H_{13}O_4NS = HO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Lösung von o-Toluolsulfonsäure-[2-nitro-phenylester] in alkoh. Ammoniak auf dem Wasserbad (Baudisch, Pistor, Silberblatt, *B.* **49**, 193). — Prismen (aus Schwefelkohlenstoff oder Tetrachlorkohlenstoff). F: 61°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Ligroin.

2-Hydroxylamino-1-p-toluolsulfonyloxy-benzol, p-Toluolsulfonsäure-[2-hydroxylamino-phenylester] $C_{13}H_{13}O_4NS = HO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine mit Ammoniak gesättigte alkoholische Lösung von p-Toluolsulfonsäure-[2-nitro-phenylester] (Baudisch, Karzew, *B.* **45**, 1167). — Nadeln (aus Benzol). F: 112,5°; sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln (B., Ka.). — Liefert

beim Behandeln mit Silberoxyd in Essigester die beiden Formen des p-Toluolsulfonsäure-[2-nitroso-phenylesters] (B., KA.). Gibt bei der Einw. von heißer verdünnter Schwefelsäure p-Toluolsulfonsäure-[6-amino-3-oxy-phenylester] (KLAUS, B., *B.* **51**, 1229). Bei Einw. von Amylnitrit auf die mit Ammoniak gesättigte Lösung in Benzol entsteht das Ammoniumsalz des p-Toluolsulfonsäure-[2-nitrosohydroxylamino-phenylesters] (Syst. No. 2221) (B., KA.).

4-Nitro-2-hydroxylamino-1-methoxy-benzol, 4-Nitro-2-hydroxylamino-anisol $C_7H_8O_4N_2 = HO\cdot NH\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Neben 5.5′-Dinitro-2.2′-dimethoxy-azoxybenzol bei der elektrolytischen Reduktion von 2.4-Dinitro-anisol in fast neutraler Lösung an einer Silber-Kathode (BRAND, EISENMENGER, *J. pr.* [2] **87**, 507). — Braunrotes Krystallpulver (aus Benzol). F: 129°. — Gibt bei der Reduktion mit Kupferpulver und alkoh. Salzsäure 4-Nitro-2-amino-anisol. Liefert bei Einw. von alkoh. Alkali 5.5′-Dinitro-2.2′-dimethoxy-azoxybenzol. Beim Behandeln mit Eisenchlorid-Lösung unter Eiskühlung entsteht die Verbindung $C_{16}H_{16}O_8N_4$ [braune Krystalle (aus Alkohol); F: 121°].

2-Hydroxylamino-1-methylsulfon-benzol, Methyl-[2-hydroxylamino-phenyl]-sulfon $C_7H_9O_3NS = HO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Reduktion von Methyl-[2-nitro-phenyl]-sulfon mit Zinkstaub und 40%iger Essigsäure (CLAASZ, *B.* **45**, 1026). — Gelbbraunes Öl. — Gibt beim Erhitzen für sich oder in Eisessig-Lösung Methyl-[2-amino-phenyl]-sulfon und 2.2′-Bis-methylsulfon-azoxybenzol.

4-Hydroxylamino-1-p-toluolsulfonyloxy-benzol, p-Toluolsulfonsäure-[4-hydroxylamino-phenylester] $C_{13}H_{13}O_4NS = HO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Durch Reduktion von p-Toluolsulfonsäure-[4-nitro-phenylester] in alkoh. Lösung mit Ammoniak und Schwefelwasserstoff bei 0° (BAUDISCH, KARZEW, *B.* **50**, 328). — Krystalle (aus Benzol und Ligroin). F: 104,3°. — Liefert bei der Oxydation mit Silberoxyd in Essigester unter Zusatz von Natriumsulfat p-Toluolsulfonsäure-[4-nitroso-phenylester]. Beim Behandeln mit Amylnitrit und Ammoniak in Äther entsteht das Ammoniumsalz des p-Toluolsulfonsäure-[4-nitrosohydroxylamino-phenylesters] (Syst. No. 2221).

N.N-Bis-[4-methoxy-phenyl]-hydroxylamin $C_{14}H_{15}O_3N = HO\cdot N(C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)_2$.

Bis-[4-methoxy-phenyl]-stickstoffoxyd $C_{14}H_{14}O_3N = O{:}N(C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)_2$. *B.* Entsteht aus der Verbindung $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{O_4Cl}{>}O{:}C_6H_4{:}N(O)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$ (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 157) durch Einw. von Pyridin, durch Einw. von Natriumjodid oder Zinkstaub in Aceton oder durch Einw. von Kaliumcarbonat oder Kaliumhydroxyd in Aceton oder Chloroform (K. H. MEYER, GOTTLIEB-BILLROTH, *B.* **52**, 1482; *Z. ang. Ch.* **32**, 363). — Kupferglänzende Blättchen oder Nädelchen. Sintert bei 120°; F: 150° (Zers.) (M., G.-B.), 161° (Zers.) (WIELAND, KÖGL, *B.* **55**, 1801). Leicht löslich in Chloroform, Aceton, Acetylentetrachlorid und Essigester, löslich in Methanol, schwer löslich in Äther und Benzol, unlöslich in Wasser und Alkali (M., G.-B.). Absorptionsspektrum: M., G.-B., *B.* **52**, 1479. — Setzt aus essigsaurer Natriumjodid-Lösung 3 Atome Jod in Freiheit (M., G.-B.). Verhalten gegen Brom, konz. Säuren, Phenylhydrazin und Phenylmagnesiumbromid: M., G.-B.

N.N-Bis-[4-äthoxy-phenyl]-hydroxylamin $C_{16}H_{19}O_3N = HO\cdot N(C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5)_2$.

Bis-[4-äthoxy-phenyl]-stickstoffoxyd $C_{16}H_{18}O_3N = O{:}N(C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Einw. von Pyridin auf die Verbindung $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_2H_5}{O_4Cl}{>}O{:}C_6H_4{:}N(O)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$ (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 157) (K. H. MEYER, GOTTLIEB-BILLROTH, *B.* **52**, 1484). — Goldgelbe bis kupferfarbige Krystalle.

2. Hydroxylaminoderivat des 3-Oxy-toluols $C_7H_8O = CH_3\cdot C_6H_4\cdot OH$.

2.4-Bis-hydroxylamino-3-oxy-toluol bezw. 2.4-Dioxim des 1-Methyl-cyclohexantrions-(2.3.4) $C_7H_{10}O_3N_2$, s. nebenstehende Formeln (S. 36). *B.* Bei der Einw. von Amylnitrit auf 1-Methyl-cyclohexanon-(3) oder auf das 4-Oxim des 1-Methyl-cyclohexandions-(3.4) in Äther bei Gegenwart einer geringen Menge Acetylchlorid unter Kühlung (KÖTZ, NUSSBAUM, TAKENS, *J. pr.* [2] **90**, 373, 374). — Liefert bei der Reduktion mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure auf dem Wasserbad 2.4-Diamino-1-methyl-cyclohexanon-(3).

CH3; NH·OH; OH; NH·OH bezw. CH3; H2C; CH; C:N·OH; H2C; C; CO; N·OH

b) Hydroxylaminoderivate der Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-12}O$.

S-[2-Nitro-phenyl]-N-[1-(2-nitro-phenylmercapto)-naphthyl-(2)]-thiohydroxylamin $C_{22}H_{15}O_4N_3S_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot S\cdot NH\cdot C_{10}H_6\cdot S\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Aus 2-Amino-1-[2-nitro-phenylmercapto]-naphthalin und o-Nitro-phenylschwefelchlorid (Ergw. Bd. VI, S. 157) in siedendem Benzol (ZINCKE, FARR, *A.* **391**, 83). — Gelbes Krystallpulver (aus Benzol + Benzin). F: 186—187°. Leicht löslich in Benzol, Eisessig und Chloroform, schwer in Benzin und Äther.

S-[4-Nitro-phenyl]-N-[1-(4-nitro-phenylmercapto)-naphthyl-(2)]-thiohydroxylamin $C_{22}H_{15}O_4N_3S_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot S\cdot NH\cdot C_{10}H_6\cdot S\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Aus 2-Amino-1-[4-nitro-phenylmercapto]-naphthalin und p-Nitro-phenylschwefelchlorid (Ergw. Bd. VI, S. 160) in Chloroform auf dem Wasserbad (ZINCKE, LENHARDT, *A.* **400**, 23). — Gelbe Kryställchen (aus Benzol). F: 195°. Ziemlich leicht löslich in Chloroform, fast unlöslich in Benzin und Äther.

S-[2-Nitro-4-methyl-phenyl]-N-[1-(2-nitro-4-methyl-phenylmercapto)-naphthyl-(2)]-thiohydroxylamin $C_{24}H_{19}O_4N_3S_2 = CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot S\cdot NH\cdot C_{10}H_6\cdot S\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH_3$. *B.* Aus β-Naphthylamin und 2-Nitro-4-methyl-phenylschwefelchlorid (Ergw. Bd. VI, S. 214) in siedendem Eisessig (ZINCKE, *A.* **406**, 123). — Gelbbraune Krystallmasse (aus Toluol + Benzin). F: 184°. Löslich in Chloroform und Benzol, schwer löslich in Alkohol und Äther.

S-[1-Chlor-naphthyl-(2)]-N-{1-[1-chlor-naphthyl-(2)-mercapto]-naphthyl-(2)}-thiohydroxylamin $C_{30}H_{19}NCl_2S_2 = C_{10}H_6Cl\cdot S\cdot NH\cdot C_{10}H_6\cdot S\cdot C_{10}H_6Cl$. *B.* Durch kurzes Kochen von 1 Mol 1-Chlor-naphthyl-(2)-schwefelchlorid (Ergw. Bd. VI, S. 318) und 2 Mol 2-Amino-1-[1-chlor-naphthyl-(2)-mercapto]-naphthalin in Benzol (ZINCKE, EISMAYER, *B.* **51**, 764). — Nadeln (aus Benzol + Benzin). F: 187—188°. Leicht löslich in Benzol, schwerer in Alkohol und Benzin.

2. Hydroxylaminoderivate der Dioxy-Verbindungen.

4-Hydroxylamino-3.5-dioxy-diphenyl bezw. **3.5-Dioxo-4-oximino-1-phenyl-cyclohexan, Phenylviolansäure** $C_{12}H_{11}O_3N = C_6H_5\cdot C_6H_2(OH)_2\cdot NH\cdot OH$ (OH-Gruppen in 3 und 5 am Benzolring) bezw.

$C_6H_5\cdot HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CO}{CH_2\cdot CO}>C:N\cdot OH$. *B.* Aus Phenyldihydroresorcin (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 380) und Kaliumnitrit in verd. Salzsäure (LIFSCHITZ, *B.* **46**, 3249). — Sehr zersetzliches hellgrünes Krystallpulver. F: 175°. Löslich in Chloroform mit rotbrauner Farbe, in wäßr. Alkalien mit blaugrüner, bald in Rotbraun übergehender Farbe. — Beim Erwärmen mit Wasser auf ca. 60° entsteht ein braunes, bei 180° noch nicht schmelzendes Produkt (vgl. hierzu L., *B.* **47**, 1073).

C. Oxo-hydroxylamine.

1. Hydroxylaminoderivate der Monooxo-Verbindungen.

a) Hydroxylaminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-2}O$.

1. Hydroxylaminoderivat des 1-Methyl-3-isopropyl-cyclopentanons-(2) $C_9H_{16}O = CH_3\cdot C_5H_6O\cdot CH(CH_3)_2$.

3¹-Hydroxylamino-1-methyl-3-isopropyl-cyclopentanon-(2), Campherphoronhydroxylamin, Oxaminodihydrocampherphoron $C_9H_{17}O_2N =$
$HO\cdot NH\cdot C(CH_3)_2\cdot HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot CH\cdot CH_3}{CH_2\cdot CH_2}$ *(S. 40).* *B.* Beim Behandeln mit Chlorwasserstoff

in Äther erhält man eine Verbindung vom Schmelzpunkt 175° und die Verbindung $(CH_3)_2C\overset{NH}{—}C\langle{}^{CO \cdot CH \cdot CH_3}_{CH_2 \cdot CH_2}$ (Syst. No. 3180) (FRANCESCONI, SANNA, *G.* **45** I, 40).

2. Hydroxylaminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_{10}H_{18}O$.

1. ***Hydroxylaminoderivat des 1-Methyl-4-isopropyl-cyclohexanons-(2), [p-Menthanons-(2)]*** $C_{10}H_{18}O = CH_3 \cdot C_6H_8O \cdot CH(CH_3)_2$.

Oxim des 1-Hydroxylamino-p-menthanons-(2), Hydroxylamino-oxim des Carvomenthons $C_{10}H_{20}O_2N_2 = (HO \cdot NH)(CH_3)C<{}^{C(:N \cdot OH) \cdot CH_2}_{CH_2 ——— CH_2}>CH \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Entsteht neben anderen Verbindungen beim Erwärmen des Nitrosochlorids des Dihydrolimonens (Ergw. Bd. V, S. 44) mit 1 Mol Hydroxylamin in Methanol auf dem Wasserbad (CUSMANO, *R. A. L.* [5] **22** I, 619). — Nadeln (aus Äther). F: 118°. Leicht löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln, in verd. Alkalien und ziemlich konz. Säuren. — Reduziert FEHLINGsche Lösung und ammoniakalische Silber-Lösung. Das Hydrochlorid gibt bei der Einw. von Natriumnitrit-Lösung das Oxim des 1-Nitrosohydroxylamino-p-menthanons-(2) (Syst. No. 2221). Kondensiert sich in alkoh. Lösung mit Aldehyden; das Benzal-Derivat $C_{17}H_{24}O_2N_2$ krystallisiert aus Alkohol in Prismen und schmilzt bei 141°, das 4-Nitro-benzal-Derivat ist gelb. — Liefert beim Behandeln mit Ferrichlorid ein gelbes amorphes Pulver, das bei Einw. von Salzsäure blau wird.

2. ***Hydroxylaminoderivate des 1-Methyl-4-isopropyl-cyclohexanons-(3), [p-Menthanons-(3)]*** $C_{10}H_{18}O = CH_3 \cdot C_6H_8O \cdot CH(CH_3)_2$.

Oxim des 1-Hydroxylamino-p-menthanons-(3), Hydroxylamino-oxim aus p-Menthen-(1)-on-(3) $C_{10}H_{20}O_2N_2 = (HO \cdot NH)(CH_3)C<{}^{CH_2 \cdot C(:N \cdot OH)}_{CH_2 ——— CH_2}>CH \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Entsteht neben dem Oxim des p-Menthen-(1)-ons-(3) bei Einw. von überschüssigem Hydroxylamin auf p-Menthen-(1)-on-(3) (SCHIMMEL & Co., C. **1910** II, 1756). — Prismen. F: 164—165°. — Reduziert beim Erwärmen sofort FEHLINGsche Lösung. Gibt beim Kochen mit Quecksilberoxyd in alkoh. Lösung eine blaue Färbung.

2-Brom-4-hydroxylamino-p-menthanon-(3) $C_{10}H_{18}O_2NBr = CH_3 \cdot HC<{}^{CHBr \cdot CO}_{CH_2 — CH_2}>C(NH \cdot OH) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Neben anderen Produkten aus opt.-akt. 2.4-Dibrom-p-menthanon-(3) und Hydroxylamin in Alkohol bei 90° (CUSMANO, *R. A. L.* [5] **22** II, 574). — Krystalle (aus Alkohol). F: 158—160°. Löslich in verd. Säuren, unlöslich in Alkalilaugen. — Reduziert in der Wärme FEHLINGsche Lösung. Beim Behandeln mit Natriumnitrit und Salzsäure entsteht 2-Brom-4-nitrosohydroxylamino-p-menthanon-(3) Syst. No. 2221).

8-Hydroxylamino-p-menthanon-(3), Pulegonhydroxylamin $C_{10}H_{19}O_2N = CH_3 \cdot HC<{}^{CH_2 \cdot CO}_{CH_2 \cdot CH_2}>CH \cdot C(CH_3)_2 \cdot NH \cdot OH$ *(S. 41)*. *B.* Bei der Reduktion von 8-Nitrosomenthon mit Wasserstoff und Platinschwarz (CUSMANO, *R. A. L.* [5] **26** II, 90). — Gibt bei kurzem Einleiten von Chlorwasserstoff in die äther. Lösung Anhydro-pulegonhydroxylamin (Syst. No. 3180); bei längerem Einleiten von Chlorwasserstoff erhält man Pulegonoxim(?) (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 68) (FRANCESCONI, SANNA, *G.* **45** I, 37).

b) Hydroxylaminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-4}O$.

Hydroxylaminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_{10}H_{16}O$.

1. ***Hydroxylaminoderivate des 1-Methyl-4-isopropenyl-cyclohexanons-(2), [p-Menthen-(8(9))-ons-(2)]*** $C_{10}H_{16}O = CH_3 \cdot C_6H_8O \cdot C(CH_3):CH_2$.

Oxim des 1-Hydroxylamino-1-methyl-4-isopropenyl-cyclohexanons-(2), α-Hydroxylaminooxim aus d-Limonen $C_{10}H_{18}O_2N_2 = (HO \cdot NH)(CH_3)C<{}^{C(:N \cdot OH) \cdot CH_2}_{CH_2 ——— CH_2}>CH \cdot C(CH_3):CH_2$. *B.* Entsteht neben den Verbindungen

$C_{10}H_{18}O_2N_2$ und $C_{10}H_{21}O_3N_3$ (s. Ergw. Bd. V, S. 71) bei kurzem Erwärmen des α-oder β-Nitrosochlorids des d-Limonens (Ergw. Bd. V, S. 71) mit Hydroxylamin in Äther + Methanol (CUSMANO, *G.* **40** I, 609). Aus der Verbindung $C_{10}H_{16}O_2N_2$ (s. u.) bei der Einw. von Säuren (C., *G.*, **40** I, 611) oder beim Behandeln mit Wasserstoff und Platinschwarz (C., *R. A. L.* [5] **26** II, 90). — Krystalle (aus verd. Methanol). Zersetzt sich bei 150°. $[\alpha]_D^{17}$: +17,7° (in Alkohol; c = 5,3). Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Benzol; löslich in warmem Wasser mit alkal. Reaktion; sehr leicht löslich in Säuren und verd. Alkalien. — Reduziert FEHLINGsche Lösung. Geht beim Lösen in Alkalien oder in alkoh. Lösung bei Einw. geringer Mengen von Salzen in die Verbindung $C_{10}H_{16}O_2N_2$ (s. u.) über. — $C_{10}H_{18}O_2N_2$ + HCl + H_2O. F: 142°; schmilzt wasserfrei bei 153°. Ziemlich leicht löslich in Methanol und Alkohol; löslich in ca. 2 Tln. siedendem Wasser. $[\alpha]_D^{17}$: —35,3° (in Wasser; c = 11,8).

Verbindung $C_{10}H_{16}O_2N_2$. Zur Konstitution vgl. CUSMANO, *R. A. L.* [5] **26** II, 90. Bestimmung des Mol.-Gew. in Eisessig (kryoskopisch) und in Alkohol (ebullioskopisch): C., *G.* **40** I, 611. — *B.* Aus dem α-Hydroxylaminooxim aus d-Limonen (s. o.) beim Lösen in Alkalien oder bei Einw. geringer Mengen von Salzen in alkoh. Lösung (C., *G.* **40** I, 611). — Goldgelbe Prismen (aus Alkohol). F: 167,5° (heftige Zersetzung). Schwer löslich in Äther, sehr schwer in Benzol, unlöslich in Ligroin; löslich in Säuren mit roter Farbe, löslich in Alkalien. — Reduziert nicht FEHLINGsche Lösung. Liefert beim Behandeln mit Wasserstoff und Platinschwarz das α-Hydroxylaminooxim aus d-Limonen (C., *R. A. L.* [5] **26** II, 90); die gleiche Verbindung entsteht bei der Einw. von Säuren; beim Behandeln mit einer äther. Chlorwasserstoff-Lösung erhält man außerdem eine chlorhaltige unbeständige Verbindung (gelbe Prismen; explodiert bei 130°). — Gibt in konz. Schwefelsäure mit Diphenylamin eine blaue, mit Phenol eine violette Färbung.

β-Hydroxylaminooxim aus d-Limonen $C_{10}H_{18}O_2N_2$. Über eine als solches aufgefaßte Verbindung vgl. Ergw. Bd. V, S. 71.

2. ***Hydroxylaminoderivat des 2.6.6-Trimethyl-bicyclo-[1.1.3]-heptanons-(3)*** $C_{10}H_{16}O = (CH_3)_3C_7H_7O$.

```
(CH3)2C — CH —— C(CH3)(NH·OH)
  |   /CH2          |
 HC — CH2 — C:N·OH
```

Oxim des 2-Hydroxylamino-2.6.6-trimethyl-bicyclo-[1.1.3]-heptanons-(3), Hydroxylamino-oxim aus α-Pinen $C_{10}H_{18}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus dem Nitrosochlorid des dl-α-Pinens und 2 Mol Hydroxylamin in Methanol + Äther auf dem Wasserbad, neben anderen Produkten (CUSMANO, *G.* **40** II, 123). — Nadeln (aus Äther). Zersetzt sich bei ca. 140°; löslich in Alkohol, Essigester und siedendem Wasser, schwer löslich in Benzol und Chloroform; löslich in Alkalien (C.). Spaltung in opt.-akt. Komponenten: M. MAYER, *C.* **1912** I, 1312. — Liefert bei der Oxydation mit verd. Chromschwefelsäure Nitroso-pinocamphonoxim (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 74) (C.). Reduziert FEHLINGsche Lösung und ammoniakalische Silberlösung (C.). Gibt beim Behandeln mit salpetriger Säure das Isonitraminooxim des dl-α-Pinens (Syst. No. 2221) (C.). Beim Aufbewahren einer alkal. Lösung entsteht dl-Nitrosopinen (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 104) (C.). Verhalten gegen Eisenalaun: C. Bei längerem Kochen mit 1 Mol wäßr. Oxalsäure-Lösung erhält man das Oxim des dl-Carvonhydrats und geringe Mengen dl-Carvoxim (C.). Beim Erhitzen mit Valeraldehyd in Alkohol entsteht Valeraldoxim-N-{3-oximino-2.6.6-trimethyl-bicyclo-[1.1.3]-heptyl-(2)-äther} (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 351); reagiert analog mit Benzaldehyd und 4-Nitro-benzaldehyd (C.; vgl. ANGELI, *R. A. L.* [5] **18** II, 40 Anm. 1). — $C_{10}H_{18}O_2N_2$ + HCl. Nadeln. F: ca. 170° (C.). Sehr leicht löslich in Alkohol und Wasser. Wird allmählich rot. — $C_{10}H_{18}O_2N_2$ + HCl + H_2O. Tafeln. Sintert bei 100°, zersetzt sich bei 165° (C.). — $2C_{10}H_{18}O_2N_2 + H_2SO_4$. Tafeln. Schwer löslich in kaltem Wasser (C.).

c) Hydroxylaminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-8}O$.

Hydroxylaminoderivat des Benzaldehyds $C_7H_6O = C_6H_5\cdot CHO$.

2-[N-Acetyl-hydroxylamino]-benzaldehyd $C_9H_9O_3N = CH_3\cdot CO\cdot N(OH)\cdot C_6H_4\cdot CHO$. *B.* Aus der Verbindung von 2-Hydroxylamino-benzaldehyd mit 2-Nitro-benzaldehyd („Agnotobenzaldehyd") beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid unter Kühlung (BAMBERGER, *B.* **51**, 616). — Nadeln (aus Wasser), Prismen (aus Benzol). Triklin. F: 131,5—132° (vorgewärmtes Bad); der Schmelzpunkt ist abhängig von der Art des Erhitzens. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig und Pyridin, leicht löslich in siedendem Benzol; löslich in ca. 320 Tln. kaltem Wasser; die Lösungen in Alkalilaugen, Sodalösung und verd. Ammoniak sind citronengelb bis orangegelb. — Lagert sich beim Schmelzen in N-Acetyl-anthranilsäure

um. Gibt bei der Oxydation mit Chlorkalk je nach den Mengenverhältnissen 2-Nitroso-benzaldehyd oder 2-Nitro-benzaldehyd. Bei Einw. von Bromwasser oder einer Brom-Kaliumbromid-Lösung entsteht 2-Nitroso-benzaldehyd. Beim Behandeln mit konz. Wasserstoffperoxyd erhält man „2-[N-Acetyl-hydroxylamino]-benzaldehyd-peroxyd" (s. u.). 2-[N-Acetyl-hydroxylamino]-benzaldehyd gibt mit FEHLINGscher Lösung in der Kälte eine grüne Lösung; in der Wärme tritt Reduktion ein Gibt beim Lösen in konz. Schwefelsäure, beim Kochen mit verd. Schwefelsäure oder bei längerer Einw. von Natronlauge oder Sodalösung Anthranil. Liefert beim Behandeln mit konz. Ammoniak eine Verbindung vom Schmelzpunkt 62,5—63° (Prismen; sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich schwer in Äther). — Gibt mit Ferrichlorid in Wasser eine violette Färbung. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blaßgelb. — Das 4-Nitro-phenylhydrazon schmilzt bei 120—120,5°; in einem Falle wurde der Schmelzpunkt bei 180—181° gefunden.

„2-[N-Acetyl-hydroxylamino]-benzaldehyd-peroxyd" $C_9H_9O_4N$(?). *B.* Aus 2-[N-Acetyl-hydroxylamino]-benzaldehyd beim Behandeln mit konz. Wasserstoffperoxyd (BAMBERGER, *B.* **51**, 626). — Wurde nicht ganz rein erhalten. Nadeln (aus Benzol oder Wasser). F: 110,5—111° (vorgewärmtes Bad). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, schwer in kaltem Benzol, löslich in Chloroform, leicht löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in kaltem Aceton. — Zersetzt sich beim Erhitzen über den Schmelzpunkt sowie beim Kochen mit Wasser. Gibt beim Schütteln der wäßr. Lösung mit Zinkstaub 2-[N-Acetyl-hydroxylamino]-benzaldehyd. Bei Einw. von Natronlauge, Sodalösung oder heißer verdünnter Schwefelsäure entsteht Anthranil. Verhalten gegen 4-Nitro-phenylhydrazin: B. — Die wäßr. Lösung gibt mit Titanschwefelsäure eine goldgelbe Färbung. Beim Kochen mit verd. Schwefelsäure und nachfolgenden Zusatz von Kaliumdichromat erhält man eine blaue Färbung. Ferrichlorid gibt eine sehr schwach bräunlichgelbe Lösung, die beim Kochen tiefbraunrot wird und dann nach Chinon riecht.

d) Hydroxylaminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-10}O$.

2-[α-Hydroxylamino-benzyl]-p-menthanon-(3) $C_{17}H_{25}O_2N$ = $CH_3\cdot HC{<}^{CH[CH(NH\cdot OH)\cdot C_6H_5]\cdot CO}_{CH_2\text{------------}CH_2}{>}CH\cdot CH(CH_3)_2$ (*vgl. S. 46*). *B.* Aus linksdrehendem öligem 2-Benzal-menthon (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 210) und Hydroxylamin (BOEDTKER, *Bl.* [4] **17**, 378). — F: 160°.

e) Hydroxylaminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-18}O$.

Oxim des ω-[α-Hydroxylamino-γ-phenyl-allyl]-acetophenons, Hydroxylamino-oxim aus Cinnamalacetophenon $C_{17}H_{18}O_2N_2 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH(NH\cdot OH)\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_6H_5$ (*S. 48*). Liefert beim Behandeln mit Natriumnitrit in Essigsäure 3-Phenyl-5-styryl-isoxazolin (CIUSA, TERNI, *R. A. L.* [5] **20** II, 29; *G.* **42** I, 445). Gibt beim Kochen mit Permanganat in Kalilauge 3-Phenyl-5-styryl-isoxazol und Benzoesäure. Liefert beim Kochen mit 1 Mol Benzaldehyd und Alkohol eine Benzalverbindung $C_{24}H_{22}O_2N_2$ [Krystalle (aus Alkohol); F: 175°; schwer löslich in organischen Lösungsmitteln].

f) Hydroxylaminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-20}O$.

x-Hydroxylamino-γ-oximino-α.η-diphenyl-heptadien mit unbekannter Lage der Doppelbindungen, Hydroxylamino-oxim aus Benzal-cinnamal-aceton $C_{19}H_{20}O_2N_2 = C_6H_5\cdot C_4H_5(NH\cdot OH)\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$ oder $C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_2H_3(NH\cdot OH)\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von Benzal-cinnamal-aceton mit Hydroxylamin in Alkohol (CIUSA, BERNARDI, *R. A. L.* [5] **19** II, 59; *G.* **41** I, 151). — Krystalle (aus Alkohol). F: 165°. Löslich in Alkalien mit gelber Farbe. — Reduziert FEHLINGsche Lösung.

g) Hydroxylaminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-28}O$.

1-Oximino-2-[α-hydroxylamino-benzhydryl]-1.2-dihydro-naphthalin $C_{23}H_{20}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von β-Naphthofuchson mit Hydroxylamin in schwach alkalischer alkoholischer Lösung (PREISSECKER, *M.* **35**, 903). — Nadeln (aus wäßr. Aceton). F: 142°. Leicht löslich in Benzol, Aceton, Alkohol und Chloroform, schwer in Benzin; leicht löslich in Kalilauge und warmer Salzsäure.

N·OH
C — CH·C(NH·OH)(C₆H₅)₂
CH=CH

2. Hydroxylaminoderivate der Dioxo-Verbindungen.

Hydroxylaminoderivate des Anthrachinons $C_{14}H_8O_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_4$.

1-Hydroxylamino-anthrachinon $C_{14}H_9O_3N = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot NH\cdot OH$ *(S. 50)*. — $NaC_{14}H_8O_3N$. Grün. Leicht löslich in Wasser mit grünblauer Farbe, schwer in Alkohol mit grüner Farbe, unlöslich in Äther (SCHOLL, *B.* **52**, 566). Geht an der Luft allmählich in ein braunes Pulver über.

2-Hydroxylamino-anthrachinon $C_{14}H_9O_3N = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot NH\cdot OH$. *B.* Eine Verbindung, der vermutlich diese Konstitution zukommt, entsteht in sehr geringer Menge durch Reduktion einer Suspension von 2-Nitro-anthrachinon in wäßrig-alkoholischer Kalilauge mit Glucose bei 45—50° (SCHOLL, EBERLE, *M.* **32**, 1038). — Orangerotes Pulver (aus Aceton). F: ca. 158—160°. Mit grüner Farbe löslich in verd. Natronlauge. — Oxydiert sich in alkal. Lösung an der Luft leicht zu 2.2′-Azoxy-anthrachinon. Die rote Lösung in kaltem Aceton wird bei Zusatz von verd. Natronlauge grün, beim Durchschütteln purpurrot.

D. Oxy-oxo-hydroxylamine.

Oxim des 1-Hydroxylamino-p-menthanol-(8)-ons-(2), Hydroxylamino-oxim aus dl-α-Terpineol $C_{10}H_{20}O_3N_2 = (HO\cdot NH)(CH_3)C<\begin{smallmatrix}C(:N\cdot OH)\cdot CH_2\\ CH_2 \text{——} CH_2\end{smallmatrix}>CH\cdot C(OH)(CH_3)_2$. *B.* Durch Erhitzen des Nitrosochlorids des dl-α-Terpineols (Ergw. Bd. VI, S. 41) mit 1 Mol Hydroxylamin in Methanol und Äther (CUSMANO, LINARI, *G.* **42** I, 5). — Nadeln (aus Wasser). F: 183° (Zers.). Löslich in ca. 12 Tln. siedendem Wasser; ziemlich schwer löslich in Alkohol und Äther; löslich in Alkalien und verd. Säuren. — Reduziert in der Kälte FEHLINGsche Lösung und ammoniakalische Silber-Lösung. Bei Einw. von salpetriger Säure entsteht das Oxim des 1-Nitrosohydroxylamino-p-menthanol-(8)-ons-(2) (Syst. No. 2221).

ω.ω-Dimethyl-ω-[γ-hydroxylamino-β-oxy-propyl]-acetophenon $C_{13}H_{19}O_3N = C_6H_5\cdot CO\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot NH\cdot OH$. *B.* Beim Erhitzen von ω.ω-Dimethyl-ω-[β.γ-oxido-propyl]-acetophenon (Syst. No. 2463) mit Hydroxylamin-Zinkchlorid auf 100° (RAMART-LUCAS, HALLER, *C. r.* **158**, 1305). — Nadeln. F: 122—123°.

E. Hydroxylamino-carbonsäuren.

a) Hydroxylaminoderivate der Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-8}O_2$.

1. Hydroxylaminoderivate der Benzoesäure $C_7H_6O_2 = C_6H_5\cdot CO_2H$.

3-Hydroxylamino-benzoesäure $C_7H_7O_3N = HO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Reduktion von 3-nitro-benzoesaurem Natrium mit Schwefelwasserstoff und Natriumhydrosulfid (GOLDSCHMIDT, LARSEN, *Ph. Ch.* **71**, 443). — Lagert sich beim Eindampfen mit Salzsäure in 5-Amino-salicylsäure um. Bei Einw. von Benzaldehyd entsteht N-[3-Carboxy-phenyl]-isobenzaldoxim (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 560).

4-Hydroxylamino-benzoesäure $C_7H_7O_3N = HO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Reduktion von 4-nitro-benzoesaurem Natrium mit Schwefelwasserstoff und Natriumhydrosulfid (GOLDSCHMIDT, LARSEN, *Ph. Ch.* 71, 445). — Gibt mit Benzaldehyd N-[4-Carboxy-phenyl]-isobenzaldoxim (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 573).

2. **Hydroxylaminoderivate der β-Phenyl-propionsäure** $C_9H_{10}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

β-Hydroxylamino-β-[2-nitro-phenyl]-propionhydroxamsäure, 2-Nitro-β-hydroxylamino-hydrozimthydroxamsäure $C_9H_{11}O_5N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH(NH\cdot OH)\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot OH$ bezw. $O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH(NH\cdot OH)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot OH$. *B.* Aus 2-Nitro-zimtsäure-äthylester und 3 Mol Hydroxyamin in Alkohol in der Kälte (POSNER, *A.* **389**, 39). — Krystalle (aus Alkohol). F: 135°. Löslich in Säuren, Alkalien und Sodalösung. — Liefert beim Kochen mit Alkohol oder Wasser 2-Nitro-β-amino-hydrozimtsäure.

β-Hydroxylamino-β-[3-nitro-phenyl]-propionhydroxamsäure, 3-Nitro-β-hydroxylamino-hydrozimthydroxamsäure $C_9H_{11}O_5N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH(NH\cdot OH)\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot OH$ bezw. $O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH(NH\cdot OH)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot OH$. *B.* Aus 3-Nitro-zimtsäure-äthylester und Hydroxylamin in Alkohol + Äther in der Kälte (POSNER, *A.* **389**, 41). — Gelbliches Krystallpulver. F: 163—164° (Zers.). — Liefert beim Kochen mit Wasser 3-Nitro-β-amino-hydrozimtsäure.

β-Hydroxylamino-β-[4-nitro-phenyl]-propionhydroxamsäure, 4-Nitro-β-hydroxylamino-hydrozimthydroxamsäure $C_9H_{11}O_5N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH(NH\cdot OH)\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot OH$ bezw. $O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH(NH\cdot OH)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot OH$. *B.* Aus 4-Nitro-zimtsäure-äthylester und Hydroxylamin in Alkohol in der Kälte (POSNER, *A.* **389**, 43). — Gelbliches Pulver. F: 140° (Zers.).

3. **Hydroxylaminoderivat der α-Äthyl-β-phenyl-propionsäure** $C_{11}H_{14}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2H$.

β-Hydroxylamino-α-äthyl-β-phenyl-propionhydroxamsäureoximhydrat $C_{11}H_{19}O_4N_3 = C_6H_5\cdot CH(NH\cdot OH)\cdot CH(C_2H_5)\cdot C(OH)(NH\cdot OH)_2$. *B.* Aus α-Äthyl-trans-zimtsäuremethylester beim Behandeln mit 4 Mol Hydroxylamin in Alkohol in der Kälte (POSNER, *A.* **389**, 80). — Krystalle (aus Alkohol). F: 121° (Zers.). Schwer löslich in kaltem Alkohol und kaltem Wasser. — Reduziert FEHLINGsche Lösung in der Kälte.

b) Hydroxylaminoderivate der Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-10}O_2$.

β-Hydroxylamino-β-styryl-propionhydroxamsäureoximhydrat $C_{11}H_{17}O_4N_3 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH(NH\cdot OH)\cdot CH_2\cdot C(OH)(NH\cdot OH)_2$ *(S. 57)*. Rötliches Krystallpulver. F: 120° (Zers.) (POSNER, ROHDE, *B.* **43**, 2668). — Ist sehr zersetzlich. Beim Behandeln mit starkem Ammoniak entsteht Cinnamalacethydroxamsäure (Ergw. Bd. IX, S. 269). Beim Kochen mit Methanol erhält man β-Amino-β-styryl-propionsäure (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 621).

F. Hydroxylamino-oxy-carbonsäuren.

Hydroxylaminoderivate der Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-8}O_3$.

1. **Hydroxylaminoderivat der α-Oxy-phenylessigsäure (Mandelsäure)** $C_8H_8O_3 = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$.

2-Hydroxylamino-α-benzoyloxy-phenylthioessigsäureamid $C_{15}H_{14}O_3N_2S = HO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH(O\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CS\cdot NH_2$. *B.* Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Lösung von Benzoyl-2-nitro-dl-mandelsäurenitril in alkoh. Ammoniak + Benzol unter Ausschluß von Luft (ALBERT, *B.* **48**, 475, 478; D. R. P. 259502; *C.* **1913 I**, 1800; *Frdl.* **11**, 1131). — Hellgelbe Tafeln mit 1 C_2H_6O und 0,5 H_2O (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich je nach der Geschwindigkeit des Erhitzens bei 159—164°. Schwer löslich in Wasser. — Beim Schütteln mit verd. Salzsäure entsteht 1-Oxy-3-benzoyloxy-2-thion-indolin $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(O\cdot CO\cdot C_6H_5)}{N(OH)}>CS$. Beim Erwärmen mit wäßr. Alkalien entsteht eine rote Lösung, die später blauviolett wird. — **Natriumsalz.** Wird durch Alkohol zersetzt.

2. Hydroxylaminoderivate der Oxy-carbonsäuren $C_9H_{10}O_3$.

1. ***Hydroxylaminoderivate der β-[2-Oxy-phenyl]-propionsäure*** $C_9H_{10}O_3 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

β-Hydroxylamino-β-[2-oxy-phenyl]-propionhydroxamsäure, β-Hydroxylamino-hydro-o-cumarhydroxamsäure $C_9H_{12}O_4N_2 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH(NH\cdot OH)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot OH$ bezw. desmotrope Formen *(S. 59)*. *B.* {Aus 1 Mol.-Gew. Cumarin ..... *R. A. L.* [5] **18** II, 185}; vgl. a. POSNER, HESS, *B.* **46**, 3820).

β - Hydroxylamino - β - [2 - oxy - phenyl] - propionhydroxamsäureoximhydrat, β-Hydroxylamino-hydro-o-cumarhydroxamsäureoximhydrat $C_9H_{15}O_5N_3 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH(NH\cdot OH)\cdot CH_2\cdot C(OH)(NH\cdot OH)_2$ *(S. 60)*. *B.* {Aus 1 Mol.-Gew. Cumarin ..... *G.* **40** I, [1910], 206}; vgl. a. POSNER, HESS, *B.* **46**, 3820).

2. ***Hydroxylaminoderivat der β-[3-Oxy-phenyl]-propionsäure*** $C_9H_{10}O_3 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

β.β'-Hydroxylimino-bis-[β-(3-oxy-phenyl)-propionhydroxamsäure], β.β'-Hydroxylimino-bis-[hydro-m-cumarhydroxamsäure] (?) $C_{18}H_{21}O_7N_3 = HO\cdot N[CH(C_6H_4\cdot OH)\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot OH]_2$(?) bezw. desmotrope Formen. *B.* Eine Verbindung, der vermutlich diese Konstitution zukommt, entsteht beim Kochen von m-Cumarsäuremethylester mit Hydroxylamin und Methanol (POSNER, *A.* **389**, 52). — Krystallpulver (aus verd. Alkohol). F: 187—188° (Zers.).

3. ***Hydroxylaminoderivate der β-[4-Oxy-phenyl]-propionsäure*** $C_9H_{10}O_3 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

β-Hydroxylamino-β-[4-oxy-phenyl]-propionsäure, β-Hydroxylamino-hydro-p-cumarsäure $C_9H_{11}O_4N = HO\cdot C_6H_4\cdot CH(NH\cdot OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von p-Cumarsäure mit Hydroxylamin und Methanol (POSNER, *A.* **389**, 53). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 166° (Zers.). Ziemlich leicht löslich in Wasser; sehr leicht löslich in verd. Säuren und Alkalien. — Reduziert FEHLINGsche Lösung.

β - Hydroxylamino - β - [4-methoxy-phenyl] - propionhydroxamsäureoximhydrat, β - Hydroxylamino - methylätherhydro - p - cumarhydroxamsäureoximhydrat $C_{10}H_{17}O_5N_3 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH(NH\cdot OH)\cdot CH_2\cdot C(OH)(NH\cdot OH)_2$. *B.* Aus Methyläther-p-cumarsäuremethylester und Hydroxylamin in Methanol in der Kälte (POSNER, *A.* **389**, 62). — Krystallinischer Niederschlag. Zersetzt sich bei 125—129°.

G. Hydroxylamino-oxo-carbonsäuren.

[2 - Hydroxylamino - 6 - oximino - 2 - methyl - cyclohexyl] - acethydroxamsäure $C_9H_{17}O_4N_3$, s. nebenstehende Formel. Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. bei [6-Oxo-2-methyl-cyclohexen-(1)-yl]-essigsäuremethylester (Ergw. Bd. X, S. 301).

```
        CH3·C·NH·OH
     H2C     CH·CH2·C(:N·OH)·OH
     H2C     C:N·OH
          CH2
```

H. Amino-hydroxylamine.

Hydroxylaminoderivate des Anilins $C_6H_7N = C_6H_5\cdot NH_2$.

N.N - Dimethyl - 3 - hydroxylamino - anilin, N-[3-Dimethylamino-phenyl]-hydroxylamin $C_8H_{12}ON_2 = (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot OH$. *B.* Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Lösung von N.N-Dimethyl-3-nitro-anilin in alkoh. Ammoniak in der Kälte (BAUDISCH, ROM, *B.* **49**, 204). — Gelbliche Masse (aus Äther + Petroläther). F: 107—108°. Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, löslich in Benzol, unlöslich in Ligroin und Petroläther. — Ist sehr unbeständig und färbt sich an der Luft rasch dunkel. Reduziert FEHLINGsche Lösung und ammoniakalische Silber-Lösung. — Färbt die Haut braunschwarz und reizt die Schleimhäute.

N-[3-p-Toluolsulfamino-phenyl]-hydroxylamin, p-Toluolsulfonsäure-[3-hydroxylamino-anilid] $C_{13}H_{14}O_3N_2S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot OH$. *B.* Man sättigt eine alkoh. Lösung von p-Toluolsulfonsäure-[3-nitro-anilid] zuerst mit Ammoniak und dann mit Schwefelwasserstoff (BAUDISCH, PISTOR, SILBERBLATT, *B.* **49**, 198). — Blättchen. Löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

N-[3-(p-Toluolsulfonyl-methyl-amino)-phenyl]-hydroxylamin, p-Toluolsulfonsäure-[N-methyl-3-hydroxylamino-anilid] $C_{14}H_{16}O_3N_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot OH$. *B.* Man leitet in eine alkoh. Lösung von p-Toluolsulfonsäure-[N-methyl-3-nitro-anilid] zuerst Ammoniak und dann Schwefelwasserstoff ein (BAUDISCH, PISTOR, SILBERBLATT, *B.* **49**, 200). — Nadeln (aus Benzol). F: 119° (B., P., S.). — Gibt beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure 4-Amino-[2-p-toluolsulfonyl-methyl-amino]-phenol (KLAUS, BAUDISCH, *B.* **51**, 1228).

I. Hydroxylamino-amino-carbonsäuren.

Hydroxylamino-amino-Derivate der β-Phenyl-propionsäure $C_9H_{10}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

β-Hydroxylamino-β-[3-amino-phenyl]-propionhydroxamsäure, β-Hydroxylamino-3-amino-hydrozimthydroxamsäure $C_9H_{13}O_3N_3 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH(NH \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot OH$. *B.* Aus 3-Amino-zimtsäureäthylester bei mehrtägiger Einw. von alkoh. Hydroxylamin-Lösung bei 0° (POSNER, *A.* **389**, 47). — Gelbliches Krystallpulver. F: 100° bis 101° (Zers.).

β-Hydroxylamino-α-benzamino-β-phenyl-propionsäure, β-Hydroxylamino-α-benzamino-hydrozimtsäure $C_{16}H_{16}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CH(NH \cdot OH) \cdot CH(NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Aus α-Benzamino-zimtsäure beim Kochen mit Hydroxylamin in Alkohol (POSNER, *A.* **389**, 100). — Nadeln (aus Methanol). F: 195° (Zers.). Leicht löslich in Ammoniak und in verd. Salzsäure.

β-Hydroxylamino-α-benzamino-β-phenyl-propionhydroxamsäure, β-Hydroxylamino-α-benzamino-hydrozimthydroxamsäure $C_{16}H_{17}O_4N_3 = C_6H_5 \cdot CH(NH \cdot OH) \cdot CH(NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot C(:N \cdot OH) \cdot OH$. *B.* Aus α-Benzamino-zimtsäureäthylester und Hydroxylamin in Methanol in der Kälte (POSNER, *A.* **389**, 101). — Wurde nicht rein erhalten. Nadeln. F: 128° (Zers.). Schwer löslich in kaltem Wasser; leicht löslich in Alkalien und Säuren. — Reduziert FEHLINGsche Lösung in der Kälte. Liefert beim Kochen mit Wasser β-Amino-α-benzamino-hydrozimtsäure.

XI. Hydrazine.

A. Monohydrazine.

1. Monohydrazine $C_nH_{2n+2}N_2$.

1. Hydrazinocyclohexan, Cyclohexylhydrazin $C_6H_{14}N_2$ = $H_2C<\substack{CH_2\cdot CH_2\\CH_2\cdot CH_2}>CH\cdot NH\cdot NH_2$. *B.* Aus dem Hydrat des Cyclohexylidenhydrazins (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 7) durch Reduktion mit Natrium in siedendem Alkohol (KISHNER, BJELOW, Ж. **43**, 578; *C.* **1911** II, 362). — F: 46—50°. Kp_{758}: 195,5°. — Reduziert ammoniakalische Silberlösung. Liefert bei der Einw. von Kaliumferricyanid in alkal. Lösung Cyclohexan und Stickstoff.

N.N'-Dicyclohexyl-hydrazin $C_{12}H_{24}N_2$ = $H_2C<\substack{CH_2\cdot CH_2\\CH_2\cdot CH_2}>CH\cdot NH\cdot NH\cdot HC<\substack{CH_2\cdot CH_2\\CH_2\cdot CH_2}>CH_2$ [1]). *B.* Aus Di-cyclohexyliden-hydrazin durch Reduktion mit Natrium in siedendem Alkohol (KISHNER, BJELOW, Ж. **43**, 581; *C.* **1911** II, 362). — $C_{12}H_{24}N_2+HCl$. Nadeln (aus Wasser).

[l-Rhamnose]-cyclohexylhydrazon $C_{12}H_{24}O_4N_2$ = $H_2C<\substack{CH_2\cdot CH_2\\CH_2\cdot CH_2}>CH\cdot NH\cdot N:CH\cdot[CH(OH)]_4\cdot CH_3$. *B.* Aus Rhamnose und Cyclohexylhydrazin in wäßr. Lösung (KISHNER, Ж. **46**, 1411; *C.* **1915** I, 1110). — Nadeln (aus Methanol). F: 123—124°. $[\alpha]_D$: +7,4° (in Wasser; c = 4,1).

[d-Mannose]-cyclohexylhydrazon $C_{12}H_{24}O_5N_2$ = $H_2C<\substack{CH_2\cdot CH_2\\CH_2\cdot CH_2}>CH\cdot NH\cdot N:CH\cdot[CH(OH)]_4\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus Mannose und Cyclohexylhydrazin in wäßr. Lösung (KISHNER, Ж. **46**, 1410; *C.* **1915** I, 1110). — Nadeln mit 1 H_2O (aus Methanol). F: 143°. $[\alpha]_D$: +2,65° (in Wasser; c = 5,3).

1(oder 2)-Cyclohexyl-4-phenyl-thiosemicarbazid $C_{13}H_{19}N_3S = C_6H_{11}\cdot NH\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_5$ oder $C_6H_{11}\cdot N(NH_2)\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Cyclohexylhydrazin und Phenylsenföl in Petroläther (KISHNER, BJELOW, Ж. **43**, 579; *C.* **1911** II, 362). — Tafeln (aus Alkohol). F: 143—143,5°. Löslich in Essigester.

Brenztraubensäure-cyclohexylhydrazon $C_9H_{16}O_2N_2$ = $H_2C<\substack{CH_2\cdot CH_2\\CH_2\cdot CH_2}>CH\cdot NH\cdot N:C(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus Cyclohexylhydrazin und Brenztraubensäure in Eisessig (KISHNER, BJELOW, Ж. **43**, 579; *C.* **1911** II, 362). — Tafeln (aus Essigester). F: 110—112°.

2. 3-Hydrazino-1-methyl-cyclohexan, 3-Methyl-cyclohexylhydrazin $C_7H_{16}N_2 = H_2C<\substack{CH_2 \text{———} CH_2\\CH(CH_3)\cdot CH_2}>CH\cdot NH\cdot NH_2$. Linksdrehende Form *(S. 66)*. *B.* Aus dem Hydrazon des rechtsdrehenden 1-Methyl-cyclohexanons-(3) durch Reduktion mit Natrium und siedendem Alkohol (MERKIN, Ж. **42**, 1207; *C.* **1911** I, 221). — Kp: 208–209°. D_0^{17}: 0,9258. n_D^{17}: 1,4787. $[\alpha]_D$: —10,6°.

---

[1]) Wurde von KISHNER, BJELOW (Ж. **43**, 581; *C.* **1911** II, 362) als N.N-Dicyclohexylhydrazin formuliert; die Konstitution wurde aufgeklärt von HARKINS, LOCHTE (*Am. Soc.* **46**, 450), KISHNER (Priv.-Mitt.) und STOLLÉ, HANUSCH (*B.* **63**, 2212).

1 - Methyl - cyclohexanon - (3) - [3 - methyl - cyclohexylhydrazon] $C_{14}H_{26}N_2$ = $H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\text{———}CH_2}{CH(CH_3)\cdot CH_2}>CH\cdot NH\cdot N:C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\text{———}CH_2}{CH_2\cdot CH(CH_3)}>CH_2$ *(S. 66). B.* Aus dem Hydrazon des rechtsdrehenden 1-Methyl-cyclohexanons-(3) durch Reduktion mit Natrium und siedendem Alkohol (MERKIN, Ж. **42**, 1207; *C.* **1911** I, 221).

1(oder 2) - [3 - Methyl - cyclohexyl] - 4 - phenyl - thiosemicarbazid $C_{14}H_{21}N_3S$ = $CH_3\cdot C_6H_{10}\cdot NH\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_5$ oder $CH_3\cdot C_6H_{10}\cdot N(NH_2)\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_5$ *(S. 66).* Reinigung über die nachstehende Verbindung: MERKIN, Ж. **42**, 1210; *C.* **1911** I, 221. — F: 135—136°. Höchste beobachtete Drehung $[\alpha]_D$: —23,7° (in Chloroform; c = 9,3).

Brenztraubensäure - [3 - methyl - cyclohexylhydrazon] $C_{10}H_{18}O_2N_2$ = $H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\text{———}CH_2}{CH(CH_3)\cdot CH_2}>CH\cdot NH\cdot N:C(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus 3-Methyl-cyclohexylhydrazin und Brenztraubensäure in verd. Salzsäure, neben einer linksdrehenden Verbindung vom Schmelzpunkt 235—237° (MERKIN, Ж. **42**, 1208; *C.* **1911** I, 221). — Prismen (aus Eisessig). F: 96° bis 98°. $[\alpha]_D$: —16,6° (in Alkohol; c = 9,8). — Gibt beim Kochen mit verd. Salzsäure 3-Methyl-cyclohexylhydrazin und die bei 235—237° schmelzende Verbindung.

3. 3-Hydrazino-1-methyl-4-isopropyl-cyclohexan, 3-Hydrazino-p-menthan, Menthylhydrazin $C_{10}H_{22}N_2 = CH_3\cdot HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\text{————}CH_2}{CH_2\cdot CH(NH\cdot NH_2)}>CH\cdot CH(CH_3)_2$.

Menthyliden-menthylhydrazin, Menthon-menthylhydrazon $C_{20}H_{38}N_2 = C_{10}H_{19}\cdot NH\cdot N:C_{10}H_{18}$ *(S. 66).*

S. 67, Z. 2 v. o. statt „$[\alpha]_D^{19}$: —366,5°" lies „$[\alpha]_D^{19}$: —378,1°".
Z. 3 v. o. hinter „Ж. **27**, *545" schalte ein „***31**, *948".*

Verbindung $C_{20}H_{38}ON_2$, vielleicht 3.3'-Azoxy-p-menthan $C_{10}H_{19}\cdot[N_2O]\cdot C_{10}H_{19}$ *(S. 67).*

S. 67, Z. 8 v. o. hinter „887" schalte ein „948".
Z. 9 v. o. statt „$[\alpha]_D^{20}$: —167°" lies „$[\alpha]_D^{20}$: —177°".

2. Monohydrazine $C_nH_{2n}N_2$.

3-Hydrazino-4-methyl-1-isopropyl-bicyclo-[0.1.3]-hexan, [β-Thujyl]-hydrazin $C_{10}H_{20}N_2 = H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH\text{———}CH(CH_3)}{\overset{|}{C}[CH(CH_3)_2]\cdot CH_2}>CH\cdot NH\cdot NH_2$. *B.* Aus [β-Thujon]-hydrazon durch Reduktion mit Natrium und siedendem Alkohol (KISHNER, Ж. **42**, 1201; *C.* **1911** I, 221). — Kp_{38}: 142—144°; Kp_{741}: 242—244°. D_0^{20}: 0,9302. n_D^{20}: 1,4800. $[\alpha]_D$: +76,67°. — Oxydiert sich an der Luft.

1(oder 2) - β - Thujyl - 4 - phenyl - thiosemicarbazid $C_{17}H_{25}N_3S = C_{10}H_{17}\cdot NH\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_5$ oder $C_{10}H_{17}\cdot N(NH_2)\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Phenylsenföl und [β-Thujyl]-hydrazin in Petroläther (KISHNER, Ж. **42**, 1202; *C.* **1911** I, 221). — Nadeln (aus Methanol). F: 134,5° bis 135°. Leicht löslich in Chloroform. $[\alpha]_D$: +51,9° (in Chloroform; c = 5).

3. Monohydrazine $C_nH_{2n-4}N_2$.

1. Hydrazinobenzol, Phenylhydrazin $C_6H_8N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot NH_2$ *(S. 67).*

Zur *Darstellung* vgl. Organic Syntheses Coll. Vol. **1** [New York 1932], S. 432; G. COHN in F. ULLMANNS Enzyklopädie der technischen Chemie, 2. Aufl., Bd. VI [Berlin-Wien 1930], S. 207.

Physikalische Eigenschaften.

F: 19,35° (ODDO, *G.* **43** II, 264), 19,6° (BLANKSMA, *Chem. Weekbl.* **7**, 418; *C.* **1910** II, 304). Über das Halbhydrat s. bei additionellen Verbindungen, S. 25. Kp_{760}: 243° (BL.); Kp_{15}: 144° (O., *G.* **45** I, 270). $D_{15}^{17,5}$: 1,098 (DOBROSSERDOW, Ж. **43**, 125; *C.* **1911** I, 955); D_4^{20}: 1,099 (BL.); D^{50}: 1,068 (THOLE, MUSSELL, DUNSTAN, *Soc.* **103**, 1115). D_4^t zwischen 20° (1,0978) und 60° (1,0653): TURNER, MERRY, *Soc.* **97**, 2074. Viscosität bei 50°: 0,0458 g/cmsec (TH., M., D.). Oberflächenspannung zwischen 20° (45,6 dyn/cm) und 60° (40,4 dyn/cm): TU., M.; vgl. auch MORGAN, CHAZAL, *Am. Soc.* **35**, 1825. Schmelzwärme: LUGININ, DUPONT, *Bl.*

[4] **9**, 223; vgl. dagegen ODDO, *G.* **43** II, 268, 280. Kryoskopische Konstante: 5,86 (1 Mol in 1 kg Lösungsmittel) (O.). n_α^{19}: 1,6012; n_D^{19}: 1,6083; n_β^{19}: 1,6269 (COTTON, MOUTON, *A. ch.* [8] **28**, 214). Dielektr.-Konst. bei 17°: 5,72 (λ = 60 cm) (Do.). Elektrische Doppelbrechung: LEISER, *Abh. Dtsch. Bunsen-Ges.*, No. 4 [1910], S. 70. Einfluß auf das Potential der Wasserstoff-Elektrode: MAZZUCCHELLI, *R. A. L.* [5] **24** I, 141. Magnetische Suszeptibilität: PASCAL, *Bl.* [4] **7**, 23; *A. ch.* [8] **19**, 59. Magnetische Doppelbrechung: COTTON, MOUTON, *A. ch.* [8] **28**, 215. — Löslichkeit in der wäßr. Lösung verschiedener organischer Salze: NEUBERG, *Bio. Z.* **76**, 123, 128, 130, 151. Löslichkeit in wäßr. Ammoniak: MOHR, *J. pr.* [2] **90**, 231. Verhalten als kryoskopisches Lösungsmittel: O., *G.* **43** II, 267. Thermische Analyse des Systems mit Wasser s. beim Halbhydrat, S. 25. Thermische Analyse des Systems mit Phenol s. S. 26. Siedetemperatur von Phenylhydrazin-Wasser-Gemischen und Zusammensetzung des Dampfes: BLANKSMA. Dichten der Gemische mit Wasser: BL. Dichte und Viscosität der binären Gemische mit Phenol und 2-Chlor-phenol: TH., M., D. Zur Dissoziation in Alkohol vgl. RIMBACH, VOLK, *Ph. Ch.* **77**, 402. Hemmende Wirkung auf die Zersetzung von Wasserstoffperoxyd durch Eisenchloride: H. W. FISCHER, BRIEGER, *Ph. Ch.* **80**, 424.

Chemisches Verhalten.

Phenylhydrazin zerfällt beim Sieden unter Atmosphärendruck und beim Leiten über Porzellan bei dunkler Rotglut in Anilin, Benzol, Ammoniak und Stickstoff (CHATTAWAY, ALDRIDGE, *Soc.* **99**, 405; vgl. auch WILLSTÄTTER, CRAMER, *B.* **43**, 2981; GREEN, WOLFF, *B.* **44**, 2575). Zersetzung im ultravioletten Licht: BERTHELOT, GAUDECHON, *C. r.* **152**, 377. Bei der Einw. von 30%igem Wasserstoffperoxyd entsteht Anilin neben anderen Produkten (WALTON, LEWIS, *Am. Soc.* **38**, 635; vgl. a. H. W. FISCHER, BRIEGER, *Ph. Ch.* **80**, 424). Phenylhydrazin zerfällt beim Erhitzen mit Cuprohalogeniden auf 150° in Anilin, Stickstoff und Ammoniak (ARBUSOW, TICHWINSKY, *B.* **43**, 2295; Ж. **45**, 69). Die additionelle Verbindung aus Phenylhydrazin und Zinkchlorid zerfällt beim Erhitzen im Rohr auf 170° in Anilin, Benzol, Ammoniak, Stickstoff und Zinkchlorid (REDDELIEN, *A.* **388**, 196). Phenylhydrazin reduziert Knallquecksilber zu metallischem Quecksilber (LANGHANS, *Z. ang. Ch.* **31**, 161). Umsetzungen mit rotem Quecksilberoxyd und mit Bleioxyden: PUXEDDU, *G.* **46** I, 74. Bei der Einw. von Kaliumferricyanid auf Phenylhydrazin in alkal. Lösung findet unter Stickstoff-Entwicklung Bildung von Benzol statt (RÂY, SEN, *Z. anorg. Ch.* **76**, 384). Phenylhydrazin liefert beim Kochen mit Salpetersäure (D: 1,48) in Äther + Chloroform Benzoldiazoniumnitrat (CHARRIER, *G.* **45** I, 521). Gibt beim Erwärmen mit Königswasser Trichlornitromethan und Tetrachlorchinon (DATTA, CHATTERJEE, *Am. Soc.* **38**, 1819). Übersicht über die reduzierende Wirkung von Phenylhydrazin: PUXEDDU, *G.* **46** I, 62. Geschwindigkeit der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure bei 100°: FRANZEN, *J. pr.* [2] **97**, 74.

Beim Behandeln mit Dijodacetylen in Äther erhält man das Hydrojodid $2C_6H_8N_2+HI$, Phenyljodacetylen(?) und andere Produkte (DEHN, *Am. Soc.* **33**, 1600). Zur Einw. von Chloroform in siedender alkoholischer Kalilauge vgl. STAUDINGER, KUPFER, *B.* **45**, 508. Einw. von Jodoform in Äther: DEHN, CONNER, *Am. Soc.* **34**, 1413. Bei der Einw. von Tetrabromkohlenstoff in Äther entsteht das Hydrobromid $C_6H_8N_2+HBr$ (DEHN, DEWEY, *Am. Soc.* **33**, 1597). Zur Umsetzung von Phenylhydrazin mit Oxoverbindungen wird von BÖESEKEN (*C.* **1910** II, 1836) eine Lösung von Phenylhydrazin in wäßriger schwefliger Säure empfohlen. Geschwindigkeit der Umsetzung von Phenylhydrazin mit Aldehyden und Ketonen: ODDO, *G.* **43** II, 354; **45** I, 262. Geschwindigkeit der Umsetzung mit Aldehyden und Ketonen bei Gegenwart von Salzsäure oder Essigsäure: GRASSI, *G.* **40** II, 139; SCHÖTTLE, Ж. **43**, 1190; *C.* **1912** I, 74. Phenylhydrazin reagiert nicht mit Ketonen in Gegenwart von Alkali (SCH., Ж. **43**, 1193). Beim Erhitzen von Phenylhydrazin-Zinkchlorid mit Acetophenon-anil erhält man 2-Phenylindol und Anilin (REDDELIEN, *A.* **388**, 179, 197). Die von SCHOLTZ (*B.* **51**, 1652) aus ω-Bromacetophenon und Phenylhydrazin, in siedendem Alkohol erhaltene, als Tetraphenyl-β-tetracarbazon bezeichnete Verbindung wird von BODFORSS (*B.* **52**, 1763) als 1.4-Dianilino-2.5 (oder 2.6)-diphenyl-1.4-dihydro-pyrazin (Syst. No. 3488) aufgefaßt. p-Chinon-azin liefert bei der Reduktion mit Phenylhydrazin die β-Form des p.p'-Azophenols (WILLSTÄTTER, BENZ, *B.* **39**, 3500). Bestimmung von chinoiden Gruppen durch Reduktion mit Phenylhydrazin: WILLSTÄTTER, CRAMER, *B.* **43**, 2982; vgl. dazu GREEN, WOLFF, *B.* **44**, 2573. Bei der Einw. von Phenylhydrazin auf Thymochinon in einem Gemisch von konz. Salpetersäure, Chloroform und Äther erhält man Benzoldiazoniumnitrat und 4-Nitro-thymol; Verhalten von Phenylhydrazin gegenüber anderen Chinonen in Gegenwart von Salpetersäure: CHARRIER, *G.* **45** I, 523. Beim Kochen von 2-Benzalaceto-naphthol-(1) mit Phenylhydrazin in Eisessig entsteht 1.5-Diphenyl-3-[1-oxy-naphthyl-(2)]-pyrazolin (Syst. No. 3516) (TORREY, BREWSTER, *Am. Soc.* **35**, 432). Kinetik der Bildung von Acylphenylhydrazinen bei der Einw. von wäßr. Fettsäure-Lösungen auf Phenylhydrazin bei 70—108°: JAROSCHY, *M.* **31**, 951. Beim Schütteln von Phenylhydrazin-hydrochlorid in wäßr. Lösung mit 1 Mol Acetiminoäthyläther in äther.

Lösung entsteht Essigsäureäthylesterphenylhydrazon (SCHMIDT, *B.* **47**, 2549). Beim Erhitzen von Dibenzamid mit Phenylhydrazin auf 150° erhält man N'-Benzoyl-N-phenyl-hydrazin und geringe Mengen N.N'-Dibenzoyl-hydrazin (WOLCHOWE, *M.* **37**, 480), beim Erhitzen mit Phenylhydrazin-hydrochlorid auf 150° entsteht 1.3.5-Triphenyl-1.2.4-triazol (W., *M.* **37**, 479). Bei kurzem Erhitzen von 4 Mol Phenylhydrazin mit 1 Mol Oxalylchlorid in Äther + Benzol erhält man Oxalsäure-bis-phenylhydrazid (FOLPMERS, *R.* **34**, 46). Erhitzt man Phenylhydrazin mit Dijodmaleinsäure in Alkohol oder Eisessig, so erhält man N-Anilino-dijodmaleinimid und bei 226° unter Zersetzung schmelzende rote Nadeln (CLARKE, BOLTON, *Am. Soc.* **36**, 1907). Phenylhydrazin gibt beim Erhitzen mit α-Naphthyl-carbamidsäure-azid in Alkohol 1-Phenyl-4-α-naphthyl-semicarbazid (OLIVERI-MANDALÀ, *G.* **44** I, 664). Liefert bei längerem Erhitzen mit Pentamethylacetessigsäureäthylester eine Verbindung vom Schmelzpunkt 107—108° (leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Alkali) (WAHLBERG, *B.* **44**, 2076). Bei der Umsetzung von Phenylhydrazin mit Glutaryl-bis-acetessigsäureäthylester (Ergw. Bd. III/IV, S. 297) erhält man Glutarsäure-bis-phenylhydrazid und eine geringe Menge einer bei 113—115° schmelzenden Verbindung (löslich in konz. Salzsäure, unlöslich in Natronlauge), mit Adipinyl-bis-acetessigsäureäthylester (Ergw. Bd. III/IV, S. 297) Adipinsäure-bis-phenylhydrazid und eine geringe Menge einer bei ca. 250° schmelzenden Verbindung, die mit alkoh. Eisenchlorid-Lösung eine schmutzig grüne Färbung gibt (SCHEIBER, *B.* **44**, 2427). Phenylhydrazin liefert beim Kochen mit 3-Diäthylacetyl-naphthalin-carbonsäure-(2) 1-Diäthylmethyl-3-phenyl-6.7-benzo-phthalazon-(4) (Syst. No. 3571) (FREUND, FLEISCHER, *A.* **402**, 67). Reaktion mit Benzolsulfochlorid in wasserfreiem Äther: SCHWARTZ, DEHN, *Am. Soc.* **39**, 2450. Beim Erhitzen von γ-Amino-butyraldehyd-diäthylacetal mit Phenylhydrazin und Zinkchlorid auf 180° entsteht 3-[β-Amino-äthyl]-indol (EWINS, *Soc.* **99**, 272). Beim Erwärmen von β-Amino-α-äthoxalyl-crotonsäure mit Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung erhält man 1-Phenyl-4-[α-amino-äthyliden]-pyrazolon-(5)-carbonsäure-(3)-äthylester (BENARY, REITER, SOENDEROP, *B.* **50**, 80); β-Amino-α-äthoxalyl-crotonsäureäthylester reagiert mit Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung wie die Säure; beim Kochen mit Phenylhydrazin in absolut-alkoholischer Lösung erhält man 1-Phenyl-4-[α-phenylhydrazono-äthyl]-pyrazolon-(5)-carbonsäure-(3)-äthylester bezw. 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5)-[glyoxylsäureäthylesterphenylhydrazon]-(4) (B., R., S.). Reduktion von Azoverbindungen mit Phenylhydrazin: PUXEDDU, *G.* **46** I, 211. p.p'-Azoanilin liefert bei der Reduktion mit Phenylhydrazin (als Phenylhydrazinsalz der Phenylhydrazin-β-carbonsäure angewandt) p-Phenylendiamin (WILLSTÄTTER, CRAMER, *B.* **43**, 2982; vgl. GREEN, WOLFF, *B.* **44**, 2574).

Bei der Einw. von Bacillus coli auf Phenylhydrazin-hydrochlorid entsteht Anilin (SISLEY, PORCHER, PANISSET, *C. r.* **152**, 1795). Einw. von Phenylhydrazin auf die Keimung von Pflanzensamen: BOKORNY, *Bio. Z.* **50**, 51.

S. 93, Zeile 18 v. o. statt „343" lies „344".
S. 93, Zeile 6 v. u. statt „345" lies „346".
S. 94, Zeile 24 v. u. statt „349" lies „350".
S. 101, Textzeile 19 v. u. statt „A. **190**, *276" lies „A.* **190**, *94".*
S. 102, Zeile 25 v. o. statt „1-Phenyl-3-oxy-pyrazolidin" lies „1-Phenyl-4-oxy-pyrazolidin".
S. 106, Zeile 16 v. o. statt „351" lies „352".

Analytisches. Nachweis in Form des Salzes mit Oxalsäure: BAMBERGER, SUZUKI, *B.* **45**, 2752 Anm. 1. Bei der Bestimmung mit FEHLINGscher Lösung wird nach MACLEAN (*Biochem. J.* **7**, 611) das durch Phenylhydrazin ausgeschiedene Kupferoxydul durch Ferrisulfat oxydiert und das entstandene Ferrosulfat mit Permanganat titriert.

Salze und additionelle Verbindungen des Phenylhydrazins.

$C_6H_8N_2 + 0,5H_2O$ *(vgl. S. 68).* F: 25,9° (ODDO, *G.* **43** II, 275), 26,2° (BLANKSMA, *Chem. Weekbl.* **7**, 418; *C.* **1910** II, 304). Kryoskopische Konstante: O., *G.* **43** II, 280; **45** I, 285. Verhalten als kryoskopisches Lösungsmittel: O., *G.* **45** I, 285. Thermische Analyse des Systems mit Wasser: Eutektika bei 16° und 1,8 Gew.-% H_2O (O., *G.* **43** II, 275), bei 16,6° und 1 Gew.-% H_2O und bei —0,7° und 95,4 Gew.-% H_2O (BL.; vgl. dagegen O., *G.* **45** I, 283 Anm. 1). Mischungen von Phenylhydrazin und Wasser zeigen zwischen 11 und 60 Gew.-% Phenylhydrazin beschränkte Mischbarkeit; kritische Lösungstemperatur: 57° (BL.). — $2C_6H_8N_2 + HBr$. F: 188° (DEHN, *Am. Soc.* **34**, 290). — $C_6H_8N_2 + HNO_3$. F: 145—146° (CHARRIER, *G.* **45** I, 527). Zersetzt sich entgegen THIEME (*A.* **272**, 210) erst bei 185—190° (CH.). — $2C_6H_8N_2 + CuI$. *B.* Aus Phenylhydrazin und Kupferjodür beim Erwärmen (ARBUSOW, TICHWINSKY, *B.* **43**, 2295; Ж. **45**, 69). Schuppen. — Calciumphenylhydrazin $Ca(C_6H_7N_2)_2$. *B.* Durch Erwärmen von 1 Mol Phenylhydrazin mit 0,5 Mol Calciumhydrid (EBLER, D. R. P. 283597; *C.* **1915** I, 1103; *Frdl.* **12**, 123). Selbstentzündlich. — $2C_6H_8N_2 + ZnCl_2$. Über die thermische Zersetzung s. S. 24. — Verbindung mit Zinkformiat $2C_6H_8N_2 + Zn(CHO_2)_2$. Krystallpulver. F: 110° (GROSSMANN, JÄGER, *Z. anorg. Ch.* **73**,

66). Schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Äther und Chloroform. Zersetzt sich beim Aufbewahren und beim Kochen mit Wasser oder Alkohol. — Verbindung mit Cadmiumformiat $C_6H_8N_2 + Cd(CHO_2)_2$. Schuppen. F: 128° (G., J.). Ziemlich leicht löslich in warmem Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther. Zersetzt sich langsam beim Aufbewahren. — $5C_6H_8N_2 + 5HCl + FeCl_2 + H_2O$. Nadeln oder Blättchen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther, Chloroform und Benzol (SPACU, *C.* **1915** II, 349). Löslich in Aceton unter Zersetzung. Löslich in heißer konzentrierter Schwefelsäure unter Zersetzung mit dunkelblauer Farbe. — Verbindung mit Kobaltformiat $2C_6H_8N_2 + Co(CHO_2)_2$. Blaßrosa. F: ca. 170—172° (G., J.). Leicht löslich in siedendem Wasser, schwer in Alkohol und Äther. Zersetzt sich schnell beim Aufbewahren und beim Lösen in Chloroform. — Verbindung mit Kobaltacetat $4C_6H_8N_2 + Co(C_2H_3O_2)_2$. Stark rauchendes rosa Pulver, das schnell schmutzig gelbrosa wird. Sehr schwer löslich in siedendem Wasser (G., J.). Wird durch Äther zersetzt. — Die von MOITESSIER (*C. r.* **125**, 612) beschriebene Verbindung $2C_6H_8N_2 + Co(C_2H_3O_2)_2$ konnte von G., J. nicht wieder erhalten werden. — Verbindung mit Kobaltchloracetat $3C_6H_8N_2 + Co(C_2H_2O_2Cl)_2$. Rosa. Wird bei 150° graugrün, bei 200° dunkelgrün, F: 240° (G., J.). Fast unlöslich in Wasser. Wird durch Äther zersetzt. — Verbindung mit Kobalttrichloracetat $6C_6H_8N_2 + Co(C_2O_2Cl_3)_2$. Blaßrosa. Wird bei ca. 150° dunkelgrün, F: 188° (G., J.). Löslich in Wasser mit grünlicher Farbe, ziemlich leicht löslich in Alkohol und Äther mit bräunlicher Farbe. Zersetzt sich langsam an der Luft. — Verbindung mit Nickelformiat $C_6H_8N_2 + Ni(CHO_2)_2 + 3H_2O$. Hellblaugrüne amorphe Masse, die beim Trocknen gelbgrün und dann braunoliv wird. Färbt sich bei 250° schwarz und sintert dann (G., J.). Schwer löslich in Wasser, Alkohol und Äther mit gelbgrüner Farbe. — Verbindung mit Nickelacetat $3C_6H_8N_2 + Ni(C_2H_3O_2)_2$. Sintert bei 150°, F: 185° (G., J.).

Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol $C_6H_8N_2 + C_6H_3O_6N_3$. Orangefarbene, rotstichige Nadeln (OSTROMISSLENSKY, *J. pr.* [2] **84**, 500), pleochroitische (rot bis gelb) Prismen (K. A. HOFMANN, KIRMREUTHER, *B.* **43**, 1766). Sintert bei 75—80°, verpufft bei höherer Temperatur (H., K.). Löslich in Äther mit gelber, in Alkohol und Benzol mit gelbroter Farbe (H., K.). — Verbindung mit Phenol $C_6H_8N_2 + C_6H_6O$. Thermische Analyse des Systems mit Phenol (Eutektikum bei 18,1° und 79,5 Mol-% Phenol): CIUSA, BERNARDI, *G.* **40** II, 159. — Über die Verbindungen mit m-Kresol, p-Kresol, α-Naphthol, β-Naphthol und Brenzcatechin vgl. auch C., B., *G.* **40** II, 160. — Verbindung mit Weinsäuredialdehyd $2C_6H_8N_2 + C_4H_6O_4$(?). Hellgelbes mikrokrystallinisches Pulver. Beginnt bei 50° zu sintern, zersetzt sich bei 90° (CURTIUS, *J. pr.* [2] **95**, 239). Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, schwer in Äther, kaltem Benzol und kaltem Wasser, unlöslich in Ligroin. — Salz der Chloressigsäure $C_6H_8N_2 + 2C_2H_3O_2Cl$. Unbeständige Nadeln. Löslich in Wasser (BATEMAN, HOEL, *Am. Soc.* **36**, 2520). — Salz der α-Nitro-isobuttersäure $C_6H_8N_2 + C_4H_7O_4N$. Blättchen. Zersetzt sich beim Aufbewahren (STEINKOPF, SUPAN, *B.* **44**, 2897). – Salz der α-Methyl-trans-zimtsäure. Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 64—65° (STOERMER, VOHT, *A.* **409**, 51). — Salz der Oxalsäure. Blätter. F: 184° (Zers.; Vorbad 165°) (BAMBERGER, SUZUKI, *B.* **45**, 2752). Ziemlich schwer löslich in heißem, sehr schwer löslich in kaltem Alkohol und Wasser. — Salz des Phenoxyessigsäure-o-carbonsäureamids. Nadeln (aus Alkohol). F: 177° (MERRIMAN, *Soc.* **103**, 1844). – Salz der Rhodanessigsäure $C_6H_8N_2 + C_3H_3O_2NS$. Krystallinischer Niederschlag. F: 90—100° (FRERICHS, FÖRSTER, *A.* **371**, 242). — Salz der Isobutyltartronsäure $2C_6H_8N_2 + C_7H_{12}O_5$. Krystallpulver. F: 136° (Zers.) (PLATTNER, *M.* **36**, 906). — Verbindung mit β-Oxalaminocrotonsäureäthylester $C_6H_8N_2 + C_8H_{11}O_5N$. Krystalle (aus Alkohol). F: 146° (BENARY, REITER, SOENDEROP, *B.* **50**, 83). — Verbindung mit [Hydrindon-(1)-yl-(2)]-glyoxylsäureäthylester $C_6H_8N_2 + C_{13}H_{12}O_4$. Krystalle. Spaltet beim Erhitzen Phenylhydrazin ab (RUHEMANN, *Soc.* **101**, 1735). — Verbindung mit Cyclopentanon-(2)-dioxalylsäure-(1.3)-diäthylester $2C_6H_8N_2 + C_{13}H_{16}O_7$. Krystalle. Unlöslich in Äther (RUHEMANN, *Soc.* **101**, 1733). Wird beim Aufbewahren braun. — Salz der Benzolsulfonsäure $C_6H_8N_2 + C_6H_6O_3S$. Krystalle. F: 176° (SEYEWETZ, POIZAT, *Bl.* [4] **9**, 252). Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol und Aceton, unlöslich in Äther und Chloroform.

Umwandlungsprodukte aus Phenylhydrazin.

Verbindung $C_{14}H_{18}N_2$ s. Ergw. Bd. I, S. 409.

Verbindung $C_{14}H_{14}O_2N_2$ oder $C_{28}H_{28}O_4N_4$ s. Ergw. Bd. III/IV, S. 289.

Verbindung $C_{28}H_{25}N_3$(?) s. Ergw. Bd. VII/VIII, S. 269.

Verbindung $C_{26}H_{17}N$ s. Ergw. Bd. VII/VIII, S. 296.

Verbindung $C_{26}H_{16}ON_2$ s. Ergw. Bd. IX, S. 166.

Verbindung $C_{27}H_{26}O_4N_2$. *B.* Beim Erwärmen von α.δ-Dianisal-lävulinsäure mit Phenylhydrazin in Alkohol oder Eisessig (BORSCHE, *B.* **47**, 1120). — Gelbliche Krystalle (aus Alkohol). F: 194—196°.

Funktionelle Derivate des Phenylhydrazins.

Kupplungsprodukte aus Phenylhydrazin und acyclischen sowie isocyclischen Oxy-Verbindungen.

N-Methyl-N-phenyl-hydrazin, α-Methyl-phenylhydrazin $C_7H_{10}N_2 = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot NH_2$ *(S. 117)*. *B.* Bei der elektrolytischen Reduktion von Methylphenylnitrosamin an einer verzinnten Kupfer-Kathode in essigsaurer Lösung, auch bei Gegenwart von Natriumacetat (BACKER, *R.* **31**, 183; **32**, 44). — $D_{15}^{18,5}$: 1,0385; Dielektr.-Konst. bei 18,9°: 7,25 (λ = 60 cm) (DOBROSSERDOW, Ж. **43**, 125; *C.* **1911** I, 955). — Zerfällt beim Kochen in einer Wasserstoff-Atmosphäre in Methylanilin, Ammoniak und Stickstoff (CHATTAWAY, ALDRIDGE, *Soc.* **99**, 408). Das Hydrochlorid liefert mit Phenanthrenchinon in siedender Essigsäure eine bei 221—222° schmelzende Verbindung (schwer löslich in Alkohol; löslich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe, die bald in Braun übergeht) (CHARRIER, FERRERI, *G.* **44** II, 253). Das Salz des N-Methyl-N-phenyl-hydrazins mit Rhodanessigsäure lagert sich bei längerem Erhitzen in alkoh. Lösung in Carbaminylthioglykolsäure-[β-methyl-β-phenyl-hydrazid] um (FRERICHS, FÖRSTER, *A.* **371**, 251; vgl. HARRIES, KLAMT, *B.* **33**, 1155). — $4C_7H_{10}N_2 + H_4Fe(CN)_6$. Prismen. Enthält vermutlich 1 H_2O (SINGH, *Soc.* **105**, 1979). Löslich in Wasser, weniger löslich in Alkohol. Zersetzt sich beim Erhitzen. — Salz der Rhodanessigsäure $C_7H_{10}N_2 + C_3H_3O_2NS$. Krystalle. F: 65—68° (FRERICHS, FÖRSTER, *A.* **371**, 250). Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Verbindung $C_{15}H_{16}O_3N_2$ (?). *B.* Aus 2.4.6-Triketo-1.3.5-triacetyl-hexamethylen (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 750) und α-Methyl-phenylhydrazin in Alkohol auf dem Wasserbad (GÖSCHKE, TAMBOR, *B.* **45**, 1238). — Gelbe Prismen (aus wäßr. Pyridin). F: 165°. Sehr schwer löslich in verd. Natronlauge, leicht in Natriumalkoholat-Lösung. Löslich in Schwefelsäure mit violettroter Farbe.

N-Methyl-N′-phenyl-hydrazin, β-Methyl-phenylhydrazin $C_7H_{10}N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CH_3$ *(S. 118)*. Liefert beim Erwärmen mit Phenylisocyanat in Äther 2-Methyl-1.4-diphenyl-semicarbazid (BUSCH, LIMPACH, *B.* **44**, 578).

N-Methyl-N-phenyl-hydrazin-hydroxymethylat, N.N-Dimethyl-N-phenyl-hydrazoniumhydroxyd $C_8H_{14}ON_2 = C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2(OH) \cdot NH_2$ *(S. 119)*. *B.* Das Jodid entsteht aus N-Methyl-N-phenyl-hydrazin durch Einw. von Methyljodid in Äther (SINGH, *Soc.* **105**, 1986). — Das Jodid liefert bei der Einw. von Magnesium in Methanol Dimethylanilin und Ammoniak (S., *Soc.* **109**, 789). — Chlorid $C_8H_{13}N_2 \cdot Cl$. Sehr hygroskopisch. F: 187—188° (Zers.) (S., *Soc.* **105**, 1987). Leicht löslich in Alkohol und Wasser. — Jodid $C_8H_{13}N_2 \cdot I$. Prismen. F: 126° (Zers.). Sehr leicht löslich in Methanol, unlöslich in Chloroform, Äther und Benzol. — $C_8H_{13}N_2 \cdot Cl + AuCl_3$. Gelbe Prismen (aus Wasser). F: 123—124° (Zers.). Löslich in Alkohol, schwer löslich in kaltem Wasser. — $2C_8H_{13}N_2 \cdot Cl + PtCl_4$. Gelbe Prismen (aus Wasser). F: 158—159° (Zers.). Schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol.

N-Äthyl-N-phenyl-hydrazin, α-Äthyl-phenylhydrazin $C_8H_{12}N_2 = C_6H_5 \cdot N(C_2H_5) \cdot NH_2$ *(S. 119)*. — $C_8H_{12}N_2 + HCl$. F: 146—147° (SINGH, *Soc.* **103**, 607).

N-Äthyl-N-phenyl-hydrazin-hydroxymethylat, N-Methyl-N-äthyl-N-phenyl-hydrazoniumhydroxyd $C_9H_{16}ON_2 = C_6H_5 \cdot N(CH_3)(C_2H_5)(OH) \cdot NH_2$.

a) Inaktive Form. *B.* Das Jodid entsteht aus N-Äthyl-N-phenyl-hydrazin durch Einw. von Methyljodid in wenig Äther bei 0° oder aus N-Methyl-N-phenyl-hydrazin durch Einw. von Äthyljodid bei 0°; die freie Base erhält man durch Schütteln des Jodids mit Silberoxyd in wäßr. Lösung (SINGH, *Soc.* **103**, 607). — Sirup. — Zersetzt sich beim Erhitzen auf 130°. Das Jodid liefert bei der Einw. von Magnesium in Wasser oder Methanol Methyläthylanilin und Ammoniak; reagiert analog mit Zink (S., *Soc.* **109**, 790). — Jodid $C_9H_{15}N_2 \cdot I$. Krystalle (aus Alkohol). F: 119° (Zers.) (S., *Soc.* **103**, 607). Löslich in Wasser, etwas löslich in Alkohol und heißem Chloroform, unlöslich in Benzol und Äther. Färbt sich beim Aufbewahren blau. — $C_9H_{15}N_2 \cdot Cl + AuCl_3$ (war vielleicht optisch nicht einheitlich). Goldgelbe Prismen (aus sehr verd. Salzsäure). F: 97° (Zers.) (S., *Soc.* **103**, 610). Mäßig löslich in heißem, fast unlöslich in kaltem Wasser. Wird beim Aufbewahren hygroskopisch und färbt sich dabei tiefviolett. — $2C_9H_{15}N_2 \cdot Cl + PtCl_4$ (war vielleicht optisch nicht einheitlich). Orangefarbene Nadeln (aus sehr verd. Salzsäure). F: 159° (Zers.) (S., *Soc.* **103**, 610). Zersetzt sich beim Aufbewahren. — Saures d-Camphorat $C_9H_{15}N_2 \cdot C_{10}H_{15}O_4$. Tafeln (aus Alkohol). F: 178—179° (Zers.) (S., *Soc.* **103**, 612). Liefert bei wiederholtem Umkrystallisieren das (optisch nicht einheitliche) Salz der linksdrehenden Form. — Saures d-Tartrat $C_9H_{15}N_2 \cdot C_4H_5O_6$. Prismen mit 1 H_2O (aus Alkohol). F: ca. 80° (S., *Soc.* **103**, 610). Liefert beim Umkrystallisieren aus Alkohol + Äther das Salz der linksdrehenden Form. — d-Campher-β-sulfonsaures Salz $C_9H_{15}N_2 \cdot C_{10}H_{15}O_4S$. F: 134—135° (S., *Soc.* **103**, 609). Liefert beim Umkrystallisieren aus Aceton oder Aceton + Äthylacetat das Salz der linksdrehenden Form.

b) Linksdrehende Form. — Jodid. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 115—116° (Zers.) (SINGH, *Soc.* **103**, 612). $[\alpha]_D^{18}$: —5,2° (in Alkohol; c = 1) (S., *Soc.* **103**, 612). — Saures d-Camphorat. *B.* Bei wiederholtem Krystallisieren des sauren d-Camphorats der inaktiven

Form (S., *Soc.* **103**, 612). $[\alpha]_D^{25}$: +15,8° (in Wasser; c = 0,6). Racemisiert sich allmählich in wäßr. Lösung. — Saures d-Tartrat. *B.* Beim Umkrystallisieren des sauren d-Tartrats der inaktiven Form aus Alkohol + Äther (S., *Soc.* **103**, 610). $[\alpha]_D^{23}$: +7,0° (in Wasser; c = 1,8). — d-Campher-β-sulfonsaures Salz. *B.* Aus dem d-campher-β-sulfonsauren Salz der inaktiven Form beim Umkrystallisieren aus Aceton oder Aceton + Äthylacetat (Singh, *Soc.* **103**, 609). $[\alpha]_D^{25}$: +9,8° (in Wasser; c = 2,2). $[\alpha]_D^{25}$: +9,3° (in Wasser; c = 1,6). Ist nach 24 Stunden in wäßr. Lösung racemisiert.

N-Äthyl-N-phenyl-hydrazin-hydroxyäthylat, N.N-Diäthyl-N-phenyl-hydrazoniumhydroxyd $C_{10}H_{18}ON_2 = C_6H_5\cdot N(C_2H_5)_2(OH)\cdot NH_2$ *(S. 120)*. Das Jodid liefert bei der Einw. von Magnesium oder Zink in Wasser oder Methanol Diäthylanilin und Ammoniak (Singh, *Soc.* **109**, 790).

N.N-Diäthyl-N'-phenyl-hydrazin, β.β-Diäthyl-phenylhydrazin $C_{10}H_{16}N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot N(C_2H_5)_2$ *(S. 121)*. *B.* Aus Diäthylnitrosamin und Phenylmagnesiumbromid in Äther (Wieland, Fressel, *B.* **44**, 901). — Hellgelbes, dickes Öl von geraniumartigem Geruch. Kp_{14}: 110—112°. — Wird an der Luft allmählich braungrün. Reduziert ammoniakalische Silberlösung und Fehlingsche Lösung in der Wärme. Bei der Reduktion mit Zinkstaub in siedendem Eisessig erhält man Anilin und Diäthylamin. — Pikrat. F: 131°.

N-Propyl-N-phenyl-hydrazin-hydroxymethylat, N-Methyl-N-propyl-N-phenyl-hydrazoniumhydroxyd $C_{10}H_{18}ON_2 = C_6H_5\cdot N(CH_3)(CH_2\cdot C_2H_5)(OH)\cdot NH_2$. *B.* Das Jodid entsteht aus N-Propyl-N-phenyl-hydrazin durch Einw. von Methyljodid in Äther (Singh, *Soc.* **117**, 1211). — Das Jodid liefert bei der Einw. von Magnesium in Methanol Methylpropylanilin und Ammoniak (S., *Soc.* **109**, 790). — Jodid $C_{10}H_{17}N_2\cdot I$. Prismen (aus Alkohol + Äther). F: 106—107° (Zers.) (S., *Soc.* **117**, 1211). Löslich in Methanol, Alkohol und Wasser, unlöslich in Benzol und Äther.

N-Butyl-N-phenyl-hydrazin, α-Butyl-phenylhydrazin $C_{10}H_{16}N_2 = C_6H_5\cdot N(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)\cdot NH_2$. *B.* Aus Butylphenylnitrosamin durch Reduktion mit Zinkstaub in Alkohol + Essigsäure (Reilly, Hickinbottom, *Soc.* **111**, 1028). — Fast farbloses Öl. Kp_{763}: 247—250° (geringe Zers.). Im Vakuum unzersetzt destillierbar. Reduziert Fehlingsche Lösung in der Wärme. — $C_{10}H_{16}N_2 + HCl$. Nadeln (aus Chloroform). Sehr leicht löslich in Wasser, Benzol, Chloroform und Alkohol, schwer in Äther und Petroläther.

N.N-Diphenyl-hydrazin $C_{12}H_{12}N_2 = (C_6H_5)_2N\cdot NH_2$ *(S. 122)*. Kp_{10}: 172—177° (Wieland, Müller, *B.* **46**, 3308). — Zerfällt bei 260—290° in Diphenylamin, Ammoniak und Stickstoff (Chattaway, Aldridge, *Soc.* **99**, 407). Liefert bei der Einw. von konz. Schwefelsäure, zuerst bei —16°, dann bei 20°, N.N'-Diphenyl-benzidin, N-Phenyl-o-phenylendiamin und 4-Oxy-diphenylamin (Wieland, Müller, *B.* **46**, 3307); beim Eintragen von N.N-Diphenyl-hydrazin-hydrochlorid in konz. Schwefelsäure bei Zimmertemperatur und nachfolgenden Reduzieren mit $NaHSO_3$ in der Wärme erhält man außerdem noch Diphenylamin und Carbazol (Marqueyrol, Muraour, *Bl.* [4] **15**, 514). Gibt bei der Einw. von unterchloriger Säure Diphenylamin, 1.1.4.4-Tetraphenyl-tetrazen-(2) (Syst. No. 2248) und Benzochinon-(1.4)-anil-diphenylhydrazon-hydrochlorid; die letztgenannte Verbindung und Diphenylamin erhält man auch beim Erwärmen eines Gemisches von salzsaurem Diphenylhydrazin und Tetraphenylhydrazin in Eisessig auf 55—60° (Wie., Wecker, *B.* **43**, 3265, 3269). Liefert beim Kochen mit Chloroform und alkoh. Kalilauge Benzophenon (Staudinger, Kupfer, *B.* **45**, 509). N.N-Diphenyl-hydrazin liefert mit Chinon-monoanil in Äther + verd. Salzsäure das Hydrochlorid des 4-Oxy-benzochinon-(1.2)-anil-(1)-diphenylhydrazons-(2) (Syst. No. 2079) (Wie., We., *B.* **43**, 3270). — $C_{12}H_{12}N_2 + HCl$. Löst sich in ca. 50 Tln. kaltem Wasser (Wie., We., *B.* **43**, 3265).

S. 123, Zeile 4 v. o. statt „344" lies „345".

Verbindung mit Oxalbernsteinsäuretriäthylester $C_{12}H_{12}N_2 + C_{12}H_{18}O_7$ s. Ergw. Bd. III/IV, S. 293.

N.N'-Diphenyl-hydrazin, Hydrazobenzol $C_{12}H_{12}N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot NH\cdot C_6H_5$ *(S. 123)*. *B.* und *Darst.* Darstellung von Hydrazobenzol durch elektrolytische Reduktion von Nitrobenzol oder Azobenzol unter Vermeidung der Reoxydation an der Anode: Ges. f. chem. Ind. Basel, D. R. P. 297019; *C.* **1917** I, 716; *Frdl.* **13**, 227. Aus Nitrobenzol durch Reduktion mit getrocknetem, elektrolytisch gewonnenem Zinkschwamm in siedender wäßrig-alkoholischer Natronlauge (Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D. R. P. 288413; *C.* **1915** II, 1269; *Frdl.* **12**, 119). Hydrazobenzol-Ausbeuten bei der Reduktion von Nitrobenzol mit Ferrosulfat und Natronlauge unter verschiedenen Reaktionsbedingungen: Allen, *J. phys. Chem.* **16**, 135, 146. Aus Azobenzol bei der Hydrierung in Gegenwart von kolloidem Palladium in alkoh. Lösung (Skita, *B.* **45**, 3312). Hydrazobenzol entsteht aus Azoxybenzol durch elektrolytische Reduktion in wäßr. Natronlauge (Darmstädter, D. R. P. 189312; *C.* **1907** II, 2002; *Frdl.* **8**, 1356; Dieffenbach, Moldenhauer, D. R. P. 264013; *C.* **1913** II, 1182; *Frdl.* **11**, 148). Aus der additionellen

Verbindung aus Azobenzol und Dikaliumhydrazobenzol (Syst. No. 2092) durch Zusatz von Wasser (SCHLENK, APPENRODT, MICHAEL, THAL, *B.* **47**, 485). — Über die Existenz verschiedener Krystallmodifikationen vgl. SCHAUM, SCHAELING, KLAUSING, *A.* **411**, 193. Zum Schmelzpunkt vgl. RASSOW, *J. pr.* [2] **84**, 267; PADOA, *R. A. L.* [5] **28** II, 240; PASCAL, NORMAND, *Bl.* [4] **13**, 156; VANSTONE, *Soc.* **103**, 1834. Krystallisationsgeschwindigkeit: PAD. D^{131}: 1,1195 (V., *Soc.* **103**, 1837). Schmelzwärme: 22,9 cal/g (PAD.). Thermische Analyse der binären Systeme mit Dibenzyl (Eutektikum bei 45,9° und 13,8 Gew.-% Hydrazobenzol), Stilben (Eutektikum bei 93° und 52,3 Gew.-% Hydrazobenzol), Tolan (Eutektikum bei 49,8° und 17,5 Gew.-% Hydrazobenzol) und Azobenzol: PASCAL, NORMAND; mit Benzoin (Eutektikum bei 98,4° und 44,6 Mol.-% Benzoin): V., *Soc.* **103**, 1834; mit Benzylanilin (Eutektikum bei 33° und 19 Gew.-% Hydrazobenzol) und Benzalanilin (Eutektikum bei 34,2° und 15 Gew.-% Hydrazobenzol): P., N., *Bl.* [4] **13**, 211. Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Chloroform: PURVIS, MCCLELAND, *Soc.* **101**, 1519. Elektrische Doppelbrechung von Lösungen in Benzol: LIPPMANN, *Z. El. Ch.* **17**, 15. — Kinetik des Zerfalls von Hydrazobenzol in alkoh. Lösung in Azobenzol und Anilin zwischen 140° und 150°: STIEGLITZ, CURME, *B.* **46**, 911; CURME, *Am. Soc.* **35**, 1158; in benzolischer Lösung bei 155°: C., *Am. Soc.* **35**, 1165. Hydrazobenzol gibt beim Schütteln mit Palladiumschwarz in Benzol-Lösung in einer CO_2-Atmosphäre Azobenzol und Anilin (WIELAND, *B.* **45**, 492). Liefert bei 2-tägiger Einw. von Dimethylsulfat und Magnesiumoxyd in siedendem Benzol N-Methyl-N.N'-diphenyl-hydrazin; ein Teil des Hydrazobenzols zerfällt hierbei in Azobenzol und Anilin (RASSOW, *J. pr.* [2] **84**, 267). Beim Kochen von Hydrazobenzol mit Diäthylsulfat und Magnesiumoxyd in Benzol erhält man Azobenzol und N-Äthyl-benzidin in geringer Menge (R., *J. pr.* [2] **84**, 349). Gibt mit Phenylacetaldehyd in Alkohol [β-Phenyl-äthyliden]-bis-hydrazobenzol $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH[N(C_6H_5) \cdot NH \cdot C_6H_5]_2$ (Syst. No. 1958) (R., *J. pr.* [2] **84**, 254). Beim Erhitzen mit Zimtaldehyd in Methanol erhält man den Methyläther des 3-[α(oder β)-Oxy-β-phenyl-äthyl]-1.2-diphenyl-hydrazomethylens (Syst. No. 3508); in alkoh. Lösung bildet sich der Äthyläther (R.). Gibt mit Acetylthiocarbimid in Benzol 1.2-Diphenyl-4-acetyl-thiosemicarbazid. (MCKEE, *Soc.* **107**, 1143). — Jodometrische Bestimmung: CURME, *Am. Soc.* **35**, 1154. Bestimmung von Hydrazobenzol neben Nitrobenzol, Anilin, Azobenzol und Azoxybenzol: ALLEN, *J. phys. Chem.* **16**, 136. — Über eine additionelle Verbindung aus 1 Mol Dikaliumhydrazobenzol und 1 Mol Azobenzol s. bei Azobenzol, Syst. No. 2092.

N-Methyl-N.N'-diphenyl-hydrazin, N-Methyl-hydrazobenzol $C_{13}H_{14}N_2 = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Hydrazobenzol beim Kochen mit Dimethylsulfat und Magnesiumoxyd in Benzol (RASSOW, *J. pr.* [2] **84**, 267). — Nadeln oder Prismen (aus Ligroin). F: 75°. Löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Ligroin, unlöslich in Wasser. — Liefert bei allmählicher Einw. von konz. Salzsäure in Alkohol unter Kühlung N-Methyl-benzidin-hydrochlorid und geringe Mengen N(oder N')-Methyl-diphenylin (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 58).

N.N'-Dimethyl-N.N'-diphenyl-hydrazin, N.N'-Dimethyl-hydrazobenzol $C_{14}H_{16}N_2 = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 1.4-Dimethyl-1.4-diphenyl-tetrazen-(2) durch Kochen mit Xylol in CO_2-Atmosphäre (WIELAND, FRESSEL, *A.* **392**, 147). — Öl. Kp_1: 138°. — Zerfällt bei wiederholtem Destillieren im Vakuum in Methylanilin und polymeres Methylenanilin. Liefert bei der Einw. von Stickoxyd in siedendem Xylol Methylphenylnitrosamin. — Gibt beim Erwärmen mit Eisessig eine violette Färbung, die über Blau in Grün übergeht und dann mißfarben wird.

N.N'-Diäthyl-N.N'-diphenyl-hydrazin, N.N'-Diäthyl-hydrazobenzol $C_{16}H_{20}N_2 = C_6H_5 \cdot N(C_2H_5) \cdot N(C_2H_5) \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 1.4-Diäthyl-1.4-diphenyl-tetrazen-(2) durch Kochen mit Xylol in CO_2-Atmosphäre (WIELAND, FRESSEL, *A.* **392**, 147). — Öl. Kp_1: 141°. Etwas flüchtig mit Wasserdampf. — Verhält sich wie N.N'-Dimethyl-N.N'-diphenyl-hydrazin.

Triphenylhydrazin $C_{18}H_{16}N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N(C_6H_5)_2$ *(S. 125)*. *B.* Aus Diphenylnitrosamin durch Einw. von Phenylmagnesiumbromid in Äther bei —15° (WIELAND, ROSEEU, *B.* **48**, 1121). — Gibt beim Kochen mit Xylol in CO_2-Atmosphäre Anilin, Diphenylamin, Azobenzol und Benzochinon-(1.4)-anil-diphenylhydrazon (W., REVERDY, *B.* **48**, 1115). — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe; beim Erwärmen wird die Lösung violett (W., RE.).

Tetraphenylhydrazin $C_{24}H_{20}N_2 = (C_6H_5)_2N \cdot N(C_6H_5)_2$ *(S. 125)*. Zeigt bei der Einw. von Kathodenstrahlen unter Kühlung mit flüssiger Luft eine blaue Phosphorescenz und nimmt eine grüne Färbung an, die bald nach Beendigung der Bestrahlung verschwindet (WIELAND, *A.* **381**, 216). Bei längerem Aufbewahren der Lösungen von Tetraphenylhydrazin in Benzol oder Chloroform im Dunkeln erhält man Diphenylamin und 9.10-Diphenyl-9.10-dihydro-phenazin; durch Licht wird die Reaktion stark beschleunigt (W., LECHER, *A.* **392**, 160); beim Kochen mit Toluol in CO_2-Atmosphäre erhält man außerdem noch 2-Anilino-triphenylamin (W., *A.* **381**, 206). Liefert bei der Einw. von Eisessig und konz. Schwefelsäure in Benzol unter Kühlung eine blaue Lösung; bei nachfolgender Reduktion mit Zinkstaub erhält man Diphenylamin, N.N'-Diphenyl-benzidin und andere Produkte (W., *B.* **46**, 3300; W., MÜLLER, *B.* **46**, 3310; vgl. MARQUEYROL, MURAOUR, *Bl.* [4] **15**, 194). Beim Einleiten von

Stickoxyd in eine Lösung von Tetraphenylhydrazin in Toluol bei 90—95° entsteht Diphenylnitrosamin (W., *A.* **381**, 211). Tetraphenylhydrazin liefert bei der Einw. von Triphenylmethyl in Toluol auf dem Wasserbad unter Luftausschluß Diphenyl-triphenylmethyl-amin (W., *A.* **381**, 214). Behandelt man Tetraphenylhydrazin mit Kaliumpulver in Äther und läßt dann Kohlensäure einwirken, so erhält man das Kaliumsalz der Diphenylcarbamidsäure (SCHLENK, MARCUS, *B.* **47**, 1673). Tetraphenylhydrazin gibt beim Erhitzen mit salzsaurem N.N-Diphenylhydrazin in Eisessig auf 55—60° Diphenylamin und Benzochinon-(1.4)-anil-diphenylhydrazonhydrochlorid (W., WECKER, *B.* **43**, 3269).

Kupplungsprodukte aus Phenylhydrazin und acyclischen sowie isocyclischen Monooxo-Verbindungen.

Methylen-phenylhydrazin, Formaldehyd-phenylhydrazon $C_7H_8N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot N:CH_2$ *(S. 126)*. Zum Schmelzpunkt vgl. HESS, *B.* **48**, 2068; WOKER, *B.* **49**, 2317 Anm. 1.

N - [β.β.β - Trichlor - α - phenylhydrazino - äthyl] - oxamidsäureäthylester $C_{12}H_{14}O_3N_3Cl_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot NH\cdot CH(CCl_3)\cdot NH\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus N-[α.β.β.β-Tetrachlor-äthyl]-oxamidsäureäthylester (Ergw. Bd. II, S. 237) und Phenylhydrazin (FEIST, *B.* **47**, 1188). — Krystalle (aus Chloroform). F: 125°.

Äthyliden-phenylhydrazin, Acetaldehyd-phenylhydrazon $C_8H_{10}N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot N:CH\cdot CH_3$ *(S. 127)*. *B.* Das Gemisch der beiden Formen entsteht bei der Einw. von Acetaldehyd auf Phenylhydrazin in verd. Alkohol unter Kühlung in reinerer Form als bei der Umsetzung in Petroläther (LAWS, SIDGWICK, *Soc.* **99**, 2085). — Die beiden Formen bilden miteinander eine lückenlose Reihe von Mischkrystallen (L., S., *Soc.* **99**, 2088). Beide Formen zeigen D: 1,18 (L., S., *Soc.* **99**, 2089). Viscosität der amylalkoholischen Lösungen der beiden Formen: THOLE, *Soc.* **101**, 554. Absorptionsspektrum in neutraler und saurer alkoholischer Lösung: STOBBE, NOWAK, *B.* **46**, 2897; vgl. BALY, TUCK, *Soc.* **89**, 984. — Gibt mit Azidobenzol bei Gegenwart von Natriumäthylat in siedendem absolutem Alkohol das Phenylhydrazon des 1(oder 3)-Phenyl-3(oder 1)-acetyl-triazens-(1) (Syst. No. 2228); bei der analogen Umsetzung mit 2.4.6-Tribrom-1-azido-benzol erhält man 2.4.6-Tribrom-anilin und 2-Phenyl-5-methyl-tetrazol (Syst. No. 4013) (DIMROTH, MERZBACHER, *B.* **43**, 2901, 2903).

Äthyliden - diphenylhydrazin, Acetaldehyd - diphenylhydrazon $C_{14}H_{14}N_2 = (C_6H_5)_2N\cdot N:CH\cdot CH_3$ *(S. 128)*. *B.* Aus Diphenylnitrosamin und Äthylmagnesiumjodid (WIELAND, FRESSEL, *B.* **44**, 901). — F: 61°. Kp_{11}: 177—179°.

Isopropyliden-phenylhydrazin, Aceton-phenylhydrazon $C_9H_{12}N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot N:C(CH_3)_2$ *(S. 129)*. Das Hydrat $C_9H_{12}N_2 + H_2O$ ist nach BLANKSMA (*C.* **1913** I, 603) farblos. In 100 cm³ Wasser lösen sich 0,24 g der wasserfreien Verbindung bei 21,8°, 0,09 des Hydrats bei 0°, 0,187 g des Hydrats bei 15° und 0,412 g des Hydrats bei 32,8° (B.). Thermische Analyse des Systems mit Wasser: B. — Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol $C_9H_{12}N_2 + C_6H_3O_6N_3$. Rotbraune Nadeln. F: 86,5—87° (korr.) (SUDBOROUGH, BEARD, *Soc.* **97**, 793). — Styphnat $C_9H_{12}N_2 + C_6H_3O_8N_3$. Gelbgrüne Schuppen (aus Benzol). F: 104—106° (AGOSTINELLI, *G.* **43** I, 127).

Isobutyliden-phenylhydrazin, Isobutyraldehyd-phenylhydrazon $C_{10}H_{14}N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot N:CH\cdot CH(CH_3)_2$ *(S. 130)*. Kp_{20}: 145° (ARBUSOW, *B.* **43**, 2298; Ж. **45**, 76). — Liefert beim Erhitzen mit Kupferchlorür auf 180—240° Anilin und Isobutyronitril.

Methylpropylketon - phenylhydrazon $C_{11}H_{16}N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot N:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot C_2H_5$ *(S. 130)*. Kp_{12}: 153° (ARBUSOW, FRÜHAUF, Ж. **45**, 694; *C.* **1913** II, 1474).

Isoamyliden - phenylhydrazin, Isovaleraldehyd - phenylhydrazon $C_{11}H_{16}N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot N:CH\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$ *(S. 130)*. Kp_{11}: 150° (ARBUSOW, *B.* **43**, 2297; Ж. **45**, 75). — Gibt beim Erhitzen mit Kupferchlorür auf 180—200° Anilin und Isovaleriansäurenitril.

Dipropylketon-phenylhydrazon $C_{13}H_{20}N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot N:C(CH_2\cdot C_2H_5)_2$. Kp_7: 159° bis 160° (ARBUSOW, WAGNER, Ж. **45**, 697; *C.* **1913** II, 1474). — Liefert beim Erhitzen mit Kupferchlorür auf 175—260° Anilin und 3-Äthyl-2-propyl-indol.

Önanthyliden-phenylhydrazin, Önanthol-phenylhydrazon $C_{13}H_{20}N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot N:CH\cdot [CH_2]_5\cdot CH_3$ *(S. 131)*. Kp_{19}: 202,5—203° (ARBUSOW, *B.* **43**, 2299; Ж. **45**, 77). — Liefert beim Erhitzen mit Kupferchlorür auf 180—210° Anilin und das Nitril der Önanthsäure.

Crotonaldehyd-phenylhydrazon $C_{10}H_{12}N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot N:CH\cdot CH:CH\cdot CH_3$. *B.* Aus Crotonaldehyd und Phenylhydrazin in Alkohol (WEGSCHEIDER, SPÄTH, *M.* **31**, 1024). — Gelbliches, unangenehm riechendes Öl. Kp_{11}: 156—158°; Kp_{25}: 169—171°. — Zersetzt sich beim Erwärmen mit Eisessig.

α-Brom-crotonaldehyd-phenylhydrazon $C_{10}H_{11}N_2Br = C_6H_5\cdot NH\cdot N:CH\cdot CBr:CH\cdot CH_3$. *B.* Aus α-Brom-crotonaldehyd und Phenylhydrazin-hydrochlorid in wäßr. Lösung

(VIGUIER, *C. r.* **152**, 270; *A. ch.* [8] **28**, 470). — Blättchen (aus Alkohol). F: 124—125° (MAQUENNEscher Block; Zers.). — Wird beim Aufbewahren braun. Gibt beim Behandeln mit alkoh. Kalilauge 1-Phenyl-5-methyl-pyrazol. Beim Erhitzen mit 2 Mol Phenylhydrazin in verd. Alkohol auf dem Wasserbad erhält man eine Verbindung $C_{16}H_{18}N_4$ (s. u.). — Die alkoh. Lösung gibt mit wenig Salzsäure eine grüne Färbung; beim Kochen der Lösung entstehen braune Produkte (V., *A. ch.* [8] **28**, 471).

Verbindung $C_{16}H_{18}N_4$. *B.* Man erhitzt α-Brom-crotonaldehyd-diäthylacetal oder α-Brom-crotonaldehyd-phenylhydrazon mit Phenylhydrazin in verd. Alkohol auf dem Wasserbad (VIGUIER, *C. r.* **152**, 271; *A. ch.* [8] **28**, 471). — Orangefarbene Prismen (aus Petroläther). F: 117—119°. Unlöslich in kaltem Wasser, löslich in Alkohol und Benzol.

Cyclobutanon-phenylhydrazon $C_{10}H_{12}N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot N:C_4H_6$. Nadeln (aus Benzol). F: 95—96° (CURTIUS, *J. pr.* [2] **94**, 361). Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Ligroin. — Zersetzt sich beim Aufbewahren und beim Erwärmen mit Wasser.

Phenylhydrazon des linksdrehenden 8-Chlor-p-menthanons-(2) (Chlortetrahydrocarvons) $C_{16}H_{23}N_2Cl = C_6H_5\cdot NH\cdot N:C_6H_8(CH_3)\cdot CCl(CH_3)_2$. Schuppen (aus Alkohol). F: 39—43° (A. MÜLLER, *J. pr.* [2] **93**, 23). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Ist sehr zersetzlich.

Phenylhydrazon des rechtsdrehenden 8-Chlor-p-menthen-(1)-ons-(6) (Hydrochlor-d-carvons) $C_{16}H_{21}N_2Cl = C_6H_5\cdot NH\cdot N:C_6H_6(CH_3)\cdot CCl(CH_3)_2$ *(S. 133)*. Blättchen (aus Alkohol). F: 134—135° (A. MÜLLER, *J. pr.* [2] **93**, 20). Löslich in Alkohol, Benzol, Ligroin, Äther und Chloroform.

[d-Campher]-phenylhydrazon $C_{16}H_{22}N_2 = \begin{matrix}C_6H_5\cdot NH\cdot N:C\\ H_2C\end{matrix}\!\!>\!C_8H_{14}$ *(S. 133)*. — Styphnat $C_{16}H_{22}N_2 + C_6H_3O_8N_3$. Grüne Nadeln. F: 150—151° (AGOSTINELLI, *G.* **43** I, 126).

1-Cyclohexyl-cyclohexanon-(2)-phenylhydrazon $C_{18}H_{26}N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot N:C_6H_9\cdot C_6H_{11}$. F: 149—150° (GUERBET, *C. r.* **155**, 1158).

Phenylhydrazon des rechtsdrehenden $\Delta^{1.5}$-Dihydrocuminaldehyds $C_{16}H_{20}N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot N:CH\cdot C\!<\!\begin{matrix}CH:CH\\ CH\cdot CH_2\end{matrix}\!>\!CH\cdot CH(CH_3)_2$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 123—126° (FRANCESCONI, SERNAGIOTTO, *R. A. L.* [5] **20** II, 391). Wird beim Belichten rot, im Dunkeln wieder farblos.

Phenylhydrazon des linksdrehenden Perillaaldehyds $C_{16}H_{20}N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot N:CH\cdot C\!<\!\begin{matrix}CH\cdot CH_2\\ CH_2\cdot CH_2\end{matrix}\!>\!CH\cdot C(CH_3):CH_2$. F: 107,5° (SCHIMMEL & Co., Ber. Oktober **1910**, 136; *C.* **1910** II, 1758).

Benzal-phenylhydrazin, Benzaldehyd-phenylhydrazon $C_{13}H_{12}N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_5$ *(S. 134)*. *B.* Bei der Einw. von Diazomethan auf Phenylmagnesiumbromid in Äther (ZERNER, *M.* **34**, 1635). — Nadeln (aus Petroläther). F: 155° (STOBBE, NOWAK, *B.* **46**, 2900), 156° (CHATTAWAY, CUMMING, WILSDON, *Soc.* **99**, 1952). Viscosität einer Lösung in Isoamylacetat: THOLE, *Soc.* **101**, 554. Absorptionsspektrum in Alkohol: STOBBE, NOWAK, *B.* **46**, 2888. — Temperaturkoeffizienten der Färbung im Licht und der Entfärbung: PADOA, TABELLINI, *R. A. L.* [5] **21** II, 191; *G.* **45** I, 14; P., MINGANTI, *R. A. L.* [5] **22** II, 504; *G.* **45** I, 19; P., FORESTI, *R. A. L.* [5] **22** II, 576; *G.* **45** I, 24; P., ZAZZARONI, *R. A. L.* [5] **25** I, 808. Benzaldehyd-phenylhydrazon zersetzt sich oberhalb 210° zu Benzalanilin, Stilben, Benzol, Stickstoff, Ammoniak und sehr geringen Mengen Toluol (CHATTAWAY, CUMMING, WILSDON, *Soc.* **99**, 1952; vgl. a. WOLFF, *A.* **394**, 106). Gibt in Benzol-Lösung bei Einw. von Luft oder besser beim Schütteln mit Sauerstoff das Peroxyd des Benzaldehyd-phenylhydrazons (S. 32) (BUSCH, DIETZ, *B.* **47**, 3281). In alkoh. Suspension in Gegenwart von Eisessig unterhalb 18° führt die Oxydation durch Sauerstoff zu 2.3-Diphenyl-1.4-dibenzal-tetrazan $C_6H_5\cdot CH:N\cdot N(C_6H_5)\cdot N(C_6H_5)\cdot N:CH\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 2244), 2.3-Diphenyl-1-benzal-4-benzoyl-tetrazan $C_6H_5\cdot CH:N\cdot N(C_6H_5)\cdot N(C_6H_5)\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 2244), $N^{\alpha}.N^{\beta'}$-Diphenyl-N^{β}-benzoyl-benzhydrazidin $C_6H_5\cdot NH\cdot N:C(C_6H_5)\cdot N(C_6H_5)\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 2013), α-Benzolazo-diphenylmethan $C_6H_5\cdot N:N\cdot CH(C_6H_5)_2$ (Syst. No. 2103), Benzophenon-phenylhydrazon, β-Benzoyl-phenylhydrazin, Benzaldehyd und Benzoesäure (BUSCH, KUNDER, *B.* **49**, 2349; vgl. STOBBE, NOWAK, *B.* **46**, 2889). 2.3-Diphenyl-1-benzal-4-benzoyl-tetrazan bezw. das daraus durch Umlagerung entstehende $N^{\alpha}.N^{\beta'}$-Diphenyl-N^{β}-benzoyl-benzhydrazidin erhält man in größerer Menge bei der Oxydation von Benzaldehyd-phenylhydrazon in Gegenwart von β-Benzoyl-phenylhydrazin durch Sauerstoff in Alkohol + Eisessig oder bei der

Anlagerung von Benzoyl-phenyl-diimid an Benzaldehyd-phenylhydrazon in Äther-Aceton-Lösung in Gegenwart von wenig Eisessig (B., K., *B.* **49**, 2347, 2351). In weinsaurer alkoholischer Suspension erhält man bei der Einw. von Sauerstoff neben $N^{\alpha}.N^{\beta'}$-Diphenyl-N^{β}-benzoyl-benzhydrazidin vorwiegend β-Benzoyl-phenylhydrazin (B., K., *B.* **49**, 2350). Benzaldehyd-phenylhydrazon gibt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in schwach alkal. Lösung Benzonitril, Benzoesäure und 2.3-Diphenyl-1.4-dibenzal-tetrazan(?) (CIUSA, VECCHIOTTI, *G.* **46** I, 244). Liefert mit Brom in Eisessig [α-Brom-benzal]-2.4-dibrom-phenylhydrazin (C., V., *G.* **46** I, 243; vgl. HUMPHRIES, BLOOM, EVANS, *Soc.* **123**, 1770; CHATTAWAY, WALKER, *Soc.* **127**, 976). Bei Einw. von Stickstofftetroxyd auf Benzaldehyd-phenylhydrazon in äther. Lösung erhält man als Hauptprodukt [α-Nitro-benzal]-phenylhydrazin (Syst. No. 2013), ferner Benzoldiazoniumnitrat und 2.3-Diphenyl-1.4-dibenzal-tetrazan (CIUSA, PESTALOZZA, *R. A. L.* [5] **17** I, 844; *G.* **39** I, 308; C., BENELLI, *R. A. L.* [5] **24** II, 23) sowie eine Verbindung $C_{13}H_{11}O_2N_3$ (s. u.), eine Verbindung $C_{28}H_{26}O_3N_6$ (s. u.) und eine bei 202—204° schmelzende Verbindung (C., BEN.). Beim Erhitzen von Benzaldehyd-phenylhydrazon mit Natriumäthylat auf 165° erhält man Benzoesäure, Anilin, Ammoniak, geringe Mengen Essigsäure und geringe Mengen einer bei 268° schmelzenden Verbindung; bei 210° entsteht außerdem Äthylanilin (WOLFF, *A.* **394**, 105). Gibt beim Behandeln mit Semicarbazidhydrochlorid und Kaliumacetat in verd. Alkohol Benzaldehyd-semicarbazon (KNÖPFER, *M.* **31**, 91).

Die nachstehenden drei Verbindungen sind von CIUSA (*G.* **36** II, 95, 96; *Hptw.*, S. 136) früher irrtümlich als Verbindungen aus äquimolekularen Mengen der Komponenten aufgefaßt worden (CIUSA, VECCHIOTTI, *R. A. L.* [5] **20** II, 380; *G.* **42** I, 560). — Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol $C_{13}H_{12}N_2 + 2C_6H_3O_6N_3$. Dunkelrote Nadeln (aus Alkohol). F: 134° (C., V.), 134° (korr.) (SUDBOROUGH, BEARD, *Soc.* **97**, 793). — Verbindung mit 2.4.6-Trinitro-toluol $C_{13}H_{12}N_2 + 2C_7H_5O_6N_3$. Dunkelrote Nadeln. F: 84° (C., V.). — Pikrat $C_{13}H_{12}N_2 + 2C_6H_3O_7N_3$. Schwarzviolette Nadeln. F: 117° (C., V.).

S. 134, Zeile 24 v. u. statt „349" lies „350".

S. 136, Zeile 20 v. o. statt „G. **35**" *lies „G.* **36**".

Peroxyd des Benzaldehyd-phenylhydrazons $C_{13}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot N\overline{O_2}CH\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Schütteln von Benzaldehyd-phenylhydrazon in Benzol-Lösung mit Sauerstoff (BUSCH, DIETZ, *B.* **47**, 3281). — Gelbe Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 65—66° (Zers.). Leicht löslich in Benzol, Alkohol, Äther und Chloroform, schwer löslich in Petroläther. — Färbt sich in trocknem Zustand am Licht braun und verpufft spontan. Bei der Hydrierung in Gegenwart von Palladium-Calciumcarbonat wird das Ausgangsmaterial zurückgebildet. Gibt mit Jodwasserstoff in verd. Alkohol β-Benzoyl-phenylhydrazin. Zersetzt sich mit konz. Schwefelsäure oder Salpetersäure explosionsartig. Gibt in äther. Lösung mit alkoh. Salzsäure Benzoyl-phenyl-diimid, β-Benzoyl-phenylhydrazin und β-Benzoyl-2-chlor-phenylhydrazin. Zerfällt in alkoh. Lösung bei der Einw. von wäßr. Ammoniak in Stickstoff, Sauerstoff, Benzaldehyd, Benzoesäure, β-Benzoyl-phenylhydrazin und Benzol.

Verbindung $C_{13}H_{11}O_2N_3$. *B.* Neben anderen Produkten bei der Einw. von Stickstofftetroxyd auf eine äther. Lösung von Benzaldehyd-phenylhydrazon (CIUSA, BENELLI, *R. A. L.* [5] **24** II, 24). — Rote Nadeln. F: 135°. Leicht löslich in heißem Methanol, Benzol, Chloroform und siedendem Alkohol, unlöslich in Wasser und Ligroin. Löslich in Alkalien. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist grün.

Verbindung $C_{28}H_{26}O_3N_6$. *B.* Bei der Einw. von Stickstofftetroxyd auf eine äther. Lösung von Benzaldehyd-phenylhydrazon, neben anderen Produkten (CIUSA, BENELLI, *R. A. L.* [5] **24** II, 23). Bei der Einw. von Isoamylnitrit auf Benzaldehyd-phenylhydrazon, neben anderen Produkten (BAMBERGER, PEMSEL, *B.* **36**, 84; vgl. C., BEN.). — Rote Nadeln (aus Benzol oder Benzol + Alkohol). F: 183° (C., BEN.), 182—183° (BA., PEM.). Schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln. Unlöslich in Alkalien und verd. Säuren (C., BEN.). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist nach BA., PEM. grasgrün, nach C., BEN. dunkelblau.

ω-Benzolazo-toluol, Benzolazo-phenylmethan $C_{13}H_{12}N_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N:N\cdot C_6H_5$ s. Syst. No. 2097.

4-Brom-benzaldehyd-phenylhydrazon $C_{13}H_{11}N_2Br = C_6H_5\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_4Br$. Braungelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 112—113° (GATTERMANN, *A.* **393**, 223).

Phenylhydrazon des p-Tolyl-[4-formyl-phenyl]-jodoniumhydroxyds $C_{20}H_{19}ON_2I = C_6H_5\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot I(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot OH$. — Bromid $C_{20}H_{18}N_2I\cdot Br$. *B.* Aus dem Bromid des p-Tolyl-[4-formyl-phenyl]-jodoniumhydroxyds (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 135) und Phenylhydrazin-hydrochlorid (WILLGERODT, UCKE, *J. pr.* [2] **86**, 280). Hellgelb. F: 134°. Wird durch heißes Wasser zersetzt.

2-Nitro-benzaldehyd-phenylhydrazon $C_{13}H_{11}O_2N_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$ *(S. 136).* Liefert bei der Bromierung in Eisessig [α-Brom-2-nitro-benzal]-2.4-dibrom-phenylhydrazin (Syst. No. 2068) (CIUSA, VECCHIOTTI, *G.* **46** I, 247). — Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol $C_{13}H_{11}O_2N_3 + C_6H_3O_6N_3$. Dunkelrote Nadeln. F: 132° (C., V., *R. A. L.* [5] **20** II, 381; *G.* **42** I, 561).

3-Nitro-benzaldehyd-phenylhydrazon $C_{13}H_{11}O_2N_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$ (*S. 137*). Über eine gelbe Modifikation vgl. Vecchiotti, *R. A. L.* [5] **22** II, 75. — Liefert in Benzol-Lösung beim Einleiten von Sauerstoff ein Peroxyd (s. u.) (Busch, Dietz, *B.* **47**, 3287). Gibt mit Brom in Eisessig [α-Brom-3-nitro-benzal]-2.4-dibrom-phenylhydrazin (Ciusa, Vecchiotti, *G.* **46** I, 246). Beim Kochen mit Semicarbazidhydrochlorid und Kaliumacetat entsteht 3-Nitro-benzaldehyd-semicarbazon (Knöpfer, *M.* **31**, 98). — Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol $C_{13}H_{11}O_2N_3 + C_6H_3O_6N_3$. Dunkelrote Nadeln (aus Alkohol). F: 136° (C., V., *R. A. L.* [5] **20** II, 381; *G.* **42** I, 561), 134,5° (korr.) (Sudborough, Beard, *Soc.* **97**, 793). — Verbindung mit Pikrylchlorid $C_{13}H_{11}O_2N_3 + C_6H_2O_6N_3Cl$. Dunkelrote Nadeln. F: 98° (C., V., *R. A. L.* [5] **20** II, 380; *G.* **42** I, 560). — Verbindung mit 2.4.6-Trinitro-toluol $C_{13}H_{11}O_2N_3 + C_7H_5O_6N_3$. Rote Nadeln. F: 105—106° (C., V., *R. A. L.* [5] **20** II, 382; *G.* **42** I, 562).

Peroxyd des 3-Nitro-benzaldehyd-phenylhydrazons $C_{13}H_{11}O_4N_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot N\overset{}{\underset{O_2}{—}}CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Beim Einleiten von Sauerstoff in eine Benzol-Lösung von 3-Nitro-benzaldehyd-phenylhydrazon (Busch, Dietz, *B.* **47**, 3287). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). Zersetzt sich bei 83—84°. Sehr leicht löslich in Äther, löslich in Alkohol und Benzol, schwer löslich in Petroläther. — Färbt sich am Licht braun. Zersetzt sich in alkoh. Lösung bei gewöhnlicher Temperatur, in Benzol-Lösung bei 40—50° unter Stickstoff-Entwicklung.

4-Nitro-benzaldehyd-phenylhydrazon $C_{13}H_{11}O_2N_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$ (*S. 137*). Existiert neben der roten Form (F: 159°) auch in einer gelben Form; man erhält diese beim Fällen der alkoh. Lösung der roten Form mit heißem Wasser in Schuppen; beim Aufbewahren, beim Erwärmen auf 97°, beim Waschen mit Alkohol oder beim Reiben mit einem Glasstabe geht die gelbe Form in die rote über (Vecchiotti, *R. A. L.* [5] **22** II, 75; *G.* **43** II, 637). Absorptionsspektrum in Alkohol: Hewitt, Johnson, Pope, *Soc.* **105**, 366. — Liefert mit Brom in Eisessig [α-Brom-4-nitro-benzal]-2.4-dibrom-phenylhydrazin, bei Anwendung eines Überschusses von Brom und längerer Einw. ein in schwefelgelben Nadeln krystallisierendes Tetrabromderivat vom Schmelzpunkt 186° (Ciusa, V., *G.* **46** I, 245). — Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol $C_{13}H_{11}O_2N_3 + C_6H_3O_6N_3$. Dunkelrote Schuppen. F: 144° (C., V., *R. A. L.* [5] **20** II, 382; *G.* **42** I, 562).

[α-Nitro-benzal]-phenylhydrazin $C_{13}H_{11}O_2N_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot N:C(NO_2)\cdot C_6H_5$ s. S. 68.

6-Chlor-2-nitro-benzaldehyd-phenylhydrazon $C_{13}H_{10}O_2N_3Cl = C_6H_5\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_3Cl\cdot NO_2$. Rote Nadeln. F: 161° (Reich, Turkus, *Bl.* [4] **21**, 111). — Liefert mit alkoh. Kalilauge 1-Phenyl-4-chlor-indazol.

6-Brom-2-nitro-benzaldehyd-phenylhydrazon $C_{13}H_{10}O_2N_3Br = C_6H_5\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_3Br\cdot NO_2$. Existiert in zwei Formen: Rote Nadeln (aus Essigsäure); F: 146° und gelbe Nadeln (aus Benzol + Ligroin); F: 142° (Reich, Turkus, *Bl.* [4] **21**, 110). Die gelbe Form ist etwas leichter löslich als die rote; beim Erhitzen über den Schmelzpunkt wandelt sie sich in die rote Form um. — Beide Formen liefern beim Erhitzen mit alkoh. Kalilauge 1-Phenyl-4-brom-indazol.

2.6-Dinitro-benzaldehyd-phenylhydrazon $C_{13}H_{10}O_4N_4 = C_6H_5\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Aus 2.6-Dinitro-benzaldehyd und Phenylhydrazin in Alkohol + verd. Essigsäure (Reich, *B.* **45**, 808). — Dunkelrote Nadeln (aus Benzol). F: 159°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, Benzol und Chloroform, unlöslich in Ligroin und Schwefelkohlenstoff. — Ist beständig gegen kochende Salzsäure (R., *B.* **45**, 808). Gibt mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge 1-Phenyl-4-nitro-indazol (Syst. No. 3473) (R., Gaigailian, *B.* **46**, 2381).

2.4.6-Trinitro-benzaldehyd-phenylhydrazon $C_{13}H_9O_6N_5 = C_6H_5\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_2(NO_2)_3$ (*S. 138*). Liefert beim Behandeln mit 1 Mol KOH in verd. Alkohol 1-Phenyl-4.6-dinitro-indazol; wird durch überschüssige Kalilauge zersetzt (Reich, *Bl.* [4] **21**, 114).

4-Azido-benzaldehyd-phenylhydrazon $C_{13}H_{11}N_5 = C_6H_5\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot N_3$. Strohfarbene Krystalle (aus Methanol). Zersetzt sich von 120° an; schmilzt bei 190° ohne Gasentwicklung (Forster, Judd, *Soc.* **97**, 260). Leicht löslich in Aceton, Benzol, Essigester und Chloroform. — Die Lösung in Chloroform wird beim Belichten braun und schließlich purpurrot. Mit konz. Schwefelsäure erfolgt vorübergehende Blaufärbung und dann Zersetzung.

Benzal-methylphenylhydrazin, Benzaldehyd-methylphenylhydrazon $C_{14}H_{14}N_2 = C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot N:CH\cdot C_6H_5$ (*S. 138*). Strohgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 104° (Backer, *R.* **31**, 184), 106° (Graziani, Bovini, *R. A. L.* [5] **22** II, 37; Bo., Gr., *G.* **43** II, 684). Gibt mit Brom in Eisessig Benzaldehyd-[4(?)-brom-methylphenylhydrazon] (Ciusa, Vecchiotti, *G.* **46** I, 248). — Verbindung mit Pikrylchlorid $C_{14}H_{14}N_2 + 2C_6H_2O_6N_3Cl$. Dunkelrote Nadeln. F: 65° (C., V., *R. A. L.* [5] **20** II, 379; *G.* **42** I, 559). — Pikrat. Ziegelrote Nadeln. Unbeständig (C., V., *R. A. L.* [5] **20** II, 382; *G.* **42** I, 563).

2-Nitro-benzaldehyd-methylphenylhydrazon $C_{14}H_{13}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ *(S. 138)*. F: 90° (CIUSA, PADOA, *G.* **40** II, 212).

3-Nitro-benzaldehyd-methylphenylhydrazon $C_{14}H_{13}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ *(S. 139)*. Über Bildung und Eigenschaften vgl. a. CIUSA, PADOA, *G.* **40** II, 210. — Pikrat. Braune Nadeln. Wird durch Alkohol zersetzt (C., VECCHIOTTI, *R. A. L.* [5] **20** II, 383; *G.* **42** I, 563).

4-Nitro-benzaldehyd-methylphenylhydrazon $C_{14}H_{13}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ *(S. 139)*. *B.* {Aus 4-Nitro-benzaldehyd . . . . . CIUSA, PADOA, *R. A. L.* [5] **18** II, 622}; *G.* **40** II, 211). — Die rote Form ist bei höherer Temperatur beständig; man erhält sie daher beim Erhitzen der gelben Form auf 130° oder bei der Krystallisation aus heißen Lösungsmitteln; zinnoberrote Nadeln (aus Benzin, verd. Alkohol oder Petroläther); F: 135° (BACKER, *R.* **31**, 184; VECCHIOTTI, *G.* **43** II, 639; vgl. V., *R. A. L.* [5] **22** II, 76). Die gelbe Form ist bei gewöhnlicher Temperatur beständig; man erhält sie beim Verreiben der roten Form mit einem Impfkrystall der gelben Form (V., *G.* **43** II, 639), bei langem Aufbewahren der roten Form (B.) oder durch Krystallisation aus Lösungsmitteln bei niedriger Temperatur (B.); orangegelbe Nadeln (aus 60%igem Alkohol oder Petroläther); wird bei 130° rot und schmilzt im vorgewärmten Bad bei 130,5—131° (B.), 132° (V.). — Sehr schwer löslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther und Petroläther, leicht löslich in Eisessig, Benzol, Aceton und Chloroform (B.). Die Lösungen in Petroläther, Äther und Benzol sind gelb; die Lösungen in Alkohol, Aceton und Chloroform sind rot oder orange (B.).

2.6-Dinitro-benzaldehyd-methylphenylhydrazon $C_{14}H_{12}O_4N_4 = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot N:CH \cdot C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Aus 2.6-Dinitro-benzaldehyd und α-Methyl-phenylhydrazin in alkoholisch-essigsaurer Lösung (REICH, GAIGAILIAN, *B.* **46**, 2385). — Rotgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 127°.

Benzal-diphenylhydrazin, Benzaldehyd-diphenylhydrazon $C_{19}H_{16}N_2 = (C_6H_5)_2N \cdot N:CH \cdot C_6H_5$ *(S. 139)*. Gelbgrünliche Nadeln (aus Alkohol). F: 125° (GRAZIANI, BOVINI, *R. A. L.* [5] **22** I, 795; Bo., GR., *G.* **43** II, 680).

Acetophenon-phenylhydrazon $C_{14}H_{14}N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N:C(CH_3) \cdot C_6H_5$ *(S. 139)*. *B.* Aus Acetophenon und Phenylhydrazin in Eisessig (BOVINI, *R. A. L.* [5] **22** II, 462). Beim Erwärmen von Acetophenon-anil mit Phenylhydrazin in Alkohol (REDDELIEN, *B.* **46**, 2717). — F: 104° (Bo.), 105° (R.; SENDERENS, *C. r.* **150**, 1336; *Bl.* [4] **7**, 653). — Läßt sich in 2-Phenylindol auch durch trockne Destillation oder durch Erhitzen mit alkoh. Natriumäthylat-Lösung überführen; im letzteren Falle entsteht daneben Methylphenylcarbinol (WOLFF, *A.* **394**, 107). Gibt mit Semicarbazid in verd. Alkohol Acetophenonsemicarbazon (KNÖPFER, *M.* **31**, 104). — Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol $C_{14}H_{14}N_2 + 2C_6H_3O_6N_3$. Dunkelrote Nadeln. F: 113,5° (korr.) (SUDBOROUGH, BEARD, *Soc.* **97**, 794).

4-Brom-3-nitro-acetophenon-phenylhydrazon $C_{14}H_{12}O_2N_3Br = C_6H_5 \cdot NH \cdot N:C(CH_3) \cdot C_6H_3Br \cdot NO_2$. Rote Nadeln. F: 144—146° (BORSCHE, STACKMANN, MAKAROFF-SEMLJANSKI, *B.* **49**, 2238). Ziemlich schwer löslich in Alkohol und kaltem Eisessig.

2.4-Dinitro-acetophenon-phenylhydrazon $C_{14}H_{12}O_4N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N:C(CH_3) \cdot C_6H_3(NO_2)_2$. Rotbraune Nadeln (aus Alkohol). F: 165—166° (REICH, NICOLAEVA, *Helv.* **2**, 87; *Bl.* [4] **25**, 191). — Wird durch wäßrig-alkoholisches Alkali in 1-Phenyl-6-nitro-3-methyl-indazol übergeführt.

Acetophenon-diphenylhydrazon $C_{20}H_{18}N_2 = (C_6H_5)_2N \cdot N:C(CH_3) \cdot C_6H_5$ *(S. 140)*. Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 98° (BOVINI, *R. A. L.* [5] **22** II, 463). — Ist ziemlich beständig.

[β-Phenyl-äthyliden]-bis-hydrazobenzol $C_{32}H_{30}N_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH[N(C_6H_5) \cdot NH \cdot C_6H_5]_2$. Mol.-Gew.-Bestimmung in Benzol: RASSOW, *J. pr.* [2] **84**, 255. — *B.* Aus Phenylacetaldehyd und Hydrazobenzol in absol. Alkohol (R., *J. pr.* [2] **84**, 254). — Hellgelbe Nädelchen (aus verd. Alkohol). F: 93—95°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform. — Unbeständig. Spaltet beim Erwärmen mit verd. Säuren Phenylacetaldehyd ab.

4-Nitro-3-methyl-benzaldehyd-phenylhydrazon, 4-Nitro-m-toluylaldehyd-phenylhydrazon $C_{14}H_{13}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH_3$. F: 108° (SUIDA, *M.* **33**, 1282).

p-Toluylaldehyd-methylphenylhydrazon $C_{15}H_{16}N_2 = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Grünlichgelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 122° (GRAZIANI, BOVINI, *R. A. L.* [5] **22** II, 38; Bo., GR., *G.* **43** II, 685).

p-Toluylaldehyd-diphenylhydrazon $C_{20}H_{18}N_2 = (C_6H_5)_2N \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ *(S. 141)*. Nädelchen (aus Alkohol). F: 83—84° (GRAZIANI, BOVINI, *R. A. L.* [5] **22** I, 796; Bo., GR., *G.* **43** II, 681).

Methylbenzylketon-phenylhydrazon, Phenylaceton-phenylhydrazon $C_{15}H_{16}N_2$ = C_6H_5·NH·N:C(CH_3)·CH_2·C_6H_5 *(S. 142)*. F: 86—87° (ZINCKE, ZAHN, *B.* **43**, 854).

2.6-Dinitro-phenylaceton-phenylhydrazon $C_{15}H_{14}O_4N_4$ = C_6H_5·NH·N:C(CH_3)·CH_2·$C_6H_3(NO_2)_2$. Orangerote Nadeln (aus Alkohol). F: 112° (BORSCHE, RANTSCHEFF, *A.* **379**, 179). Löslich in Alkali mit tiefblauer Farbe.

5-Chlor-2.4-dinitro-phenylaceton-phenylhydrazon $C_{15}H_{13}O_4N_4Cl$ = C_6H_5·NH·N: C(CH_3)·CH_2·$C_6H_2Cl(NO_2)_2$. Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 148—149° (BORSCHE, BAHR, *A.* **402**, 99). Ziemlich schwer löslich in siedendem Alkohol.

6-Chlor-3-nitro-4-methyl-acetophenon-phenylhydrazon $C_{15}H_{14}O_2N_3Cl$ = C_6H_5·NH·N:C(CH_3)·$C_6H_2Cl(CH_3)(NO_2)$. Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 127—129° (BORSCHE, STACKMANN, MAKAROFF-SEMLJANSKI, *B.* **49**, 2241).

4-Isopropyl-benzaldehyd-phenylhydrazon, Cuminol-phenylhydrazon $C_{16}H_{18}N_2$ = C_6H_5·NH·N:CH·C_6H_4·CH$(CH_3)_2$ *(S. 142)*. F: 129° (KNÖPFER, *M.* **31**, 94). Absorptionsspektrum in Alkohol: STOBBE, NOWAK, *B.* **46**, 2892. Wird in alkoholischer, schneller in alkoholisch-essigsaurer Lösung durch Luft bei gleichzeitiger Belichtung zu 2.3-Diphenyl-1.4-dicuminal-tetrazan (Syst. No. 2244) oxydiert (ST., N.). Gibt mit Semicarbazidhydrochlorid in verd. Alkohol Cuminol-semicarbazon (KN.).

3-Nitro-4-isopropyl-benzaldehyd-phenylhydrazon $C_{16}H_{17}O_2N_3$ = C_6H_5·NH·N:CH·$C_6H_3(NO_2)$·CH$(CH_3)_2$. Rote Schuppen (aus Alkohol). F: 123° (PIZZUTI, *G.* **40** II, 237). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroin, löslich in Alkohol, ziemlich leicht löslich in Äther, Eisessig, Benzol, Aceton und Chloroform.

4-Isopropyl-benzaldehyd-methylphenylhydrazon, Cuminol-methylphenylhydrazon $C_{17}H_{20}N_2$ = C_6H_5·N(CH_3)·N:CH·C_6H_4·CH$(CH_3)_2$. Fast farblose Nadeln (aus Alkohol). F: 54° (GRAZIANI, BOVINI, *R. A. L.* [5] **22** II, 37; BO., GR., *G.* **43** II, 684).

4-Isopropyl-benzaldehyd-diphenylhydrazon, Cuminol-diphenylhydrazon $C_{22}H_{22}N_2$ = $(C_6H_5)_2$N·N:CH·C_6H_4·CH$(CH_3)_2$ *(S. 143)*. Citronengelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 80—81° (GRAZIANI, BOVINI, *R. A. L.* [5] **22** I, 795; BO., GR., *G.* **43** II, 680).

Isobutyl-benzyl-keton-phenylhydrazon $C_{18}H_{22}N_2$ = C_6H_5·NH·N:C(CH_2·C_6H_5)·CH_2·CH$(CH_3)_2$. Gelbe Nadeln. F: 67° (SENDERENS, *C. r.* **150**, 1338; *Bl.* [4] **7**, 655; *A. ch.* [8] **28**, 322).

Methyl-[β-p-tolyl-propyl]-keton-phenylhydrazon, Phenylhydrazon des rechtsdrehenden Curcumons $C_{18}H_{22}N_2$ = C_6H_5·NH·N:C(CH_3)·CH_2·CH(CH_3)·C_6H_4·CH_3. Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 92° (RUPE, LUKSCH, STEINBACH, *B.* **42**, 2519).

Isobutyl-[2.4.5-trimethyl-phenyl]-keton-phenylhydrazon, 5-Isovaleryl-pseudocumol-phenylhydrazon $C_{20}H_{26}N_2$ = C_6H_5·NH·N:C[$C_6H_2(CH_3)_3$]·CH_2·CH$(CH_3)_2$. Blättchen (aus Eisessig). Hat keinen Schmelzpunkt; zersetzt sich beim Erhitzen oder bei längerem Aufbewahren (WILLGERODT, SCHOLTZ, *J. pr.* [2] **81**, 393). Leicht löslich in Alkohol und Äther.

n-Pentadecyl-p-tolyl-keton-phenylhydrazon $C_{29}H_{44}N_2$ = C_6H_5·NH·N:C(C_6H_4·CH_3)·CH_2·$[CH_2]_{13}$·CH_3. F: 54—55° (RYAN, NOLAN, *C.* **1913** II, 2050). — Ist wenig beständig.

n-Heptadecyl-phenyl-keton-phenylhydrazon $C_{30}H_{46}N_2$ = C_6H_5·NH·N:C(C_6H_5)·CH_2·$[CH_2]_{15}$·CH_3. Nadeln. F: 54° (RYAN, NOLAN, *C.* **1913** II, 2050).

Cinnamal-phenylhydrazin, Zimtaldehyd-phenylhydrazon $C_{15}H_{14}N_2$ = C_6H_5·NH·N:CH·CH:CH·C_6H_5 *(S. 144)*. Wird in Benzol-Lösung bei der Einw. von Luft in ein braunes Öl verwandelt (BUSCH, DIETZ, *B.* **47**, 3288). Bei Einw. von Semicarbazid-hydrochlorid in verd. Alkohol entsteht Zimtaldehydsemicarbazon (KNÖPFER, *M.* **31**, 99). — Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol $C_{15}H_{14}N_2$ + $2C_6H_3O_6N_3$. Braunrote Tafeln (aus Alkohol), F: 164,5° (korr.) (SUDBOROUGH, BEARD, *Soc.* **97**, 793); braunrote Nadeln, F: 167° (CIUSA, VECCHIOTTI, *R. A. L.* [5] **20** II, 381; *G.* **42** I, 561). — Verbindung mit Pikrylchlorid $C_{15}H_{14}N_2$ + $2C_6H_2O_6N_3Cl$. F: 122—123° [die Angabe 112—113° von CIUSA, AGOSTINELLI (*R. A. L.* [5] **16** I, 412; *G.* **37** II, 5) beruht auf einem Irrtum] (C., V., *R. A. L.* [5] **20** II, 380; *G.* **42** I, 559). — Styphnat $C_{15}H_{14}N_2$ + $2C_6H_3O_8N_3$. Hellgrüne Nadeln. F: 137—138° (AGOSTINELLI, *G.* **43** I, 127).

Zimtaldehyd-methylphenylhydrazon $C_{16}H_{16}N_2$ = C_6H_5·N(CH_3)·N:CH·CH:CH·C_6H_5. Grünlichgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 112,3° (BACKER, *R.* **31**, 188), 114° (GRAZIANI, BOVINI, *R. A. L.* [5] **22** II, 38; BO., GR., *G.* **43** II, 684). Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Methanol, Alkohol, Äther, Benzol, Eisessig und Petroläther, sehr leicht in Chloroform und Aceton (BA.).

Zimtaldehyd-diphenylhydrazon $C_{21}H_{18}N_2$ = $(C_6H_5)_2$N·N:CH·CH:CH·C_6H_5 *(S. 145)*. Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 134,5° (GRAZIANI, BOVINI, *R. A. L.* [5] **22** I, 796; BO., GR., *G.* **43** II, 681).

Benzalaceton-phenylhydrazon $C_{16}H_{16}N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N:C(CH_3) \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$ *(S. 145)*. F: 156° (MARSHALL, *Soc.* **107**, 521). — Gibt mit Semicarbazid-hydrochlorid in verd. Alkohol Benzalacetonsemicarbazon (KNÖPFER, *M.* **31**, 108).

2-Methyl-hydrindon-(1)-phenylhydrazon $C_{16}H_{16}N_2 =$ $C_6H_4\langle{}^{CH_2}_{C(:N \cdot NH \cdot C_6H_5)}\rangle CH \cdot CH_3$ *(S. 146)*. Gelbe Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 95° (MITCHELL, THORPE, *Soc.* **97**, 2275).

Phenylhydrazon des 2-Formyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalins $C_{17}H_{18}N_2 =$ $C_6H_4\langle{}^{CH_2 \cdot CH \cdot CH:N \cdot NH \cdot C_6H_5}_{CH_2 \cdot CH_2}$. Krystalle (aus Alkohol + Eisessig). F: 106,5° (WEIL, *B.* **44**, 3059; W., HEERDT, *B.* **55**, 226).

Propyl-[4-isopropyl-styryl]-keton-phenylhydrazon $C_{21}H_{26}N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N:C(CH_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3)_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 111° (WARUNIS, LEKOS, *B.* **43**, 657). Leicht löslich in Äther. — Zersetzt sich an der Luft.

Cinnamalaceton-phenylhydrazon $C_{18}H_{18}N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N:C(CH_3) \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$ *(S. 147)*. Gibt beim Kochen mit Eisessig ein Öl, dessen rotgelbe Lösung in konz. Schwefelsäure auf Zusatz von Eisenchlorid blaurot wird (STRAUS, *B.* **51**, 1476). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rotgelb und wird auf Zusatz von Eisenchlorid schmutzig grün.

β-Naphthaldehyd-phenylhydrazon $C_{17}H_{14}N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_{10}H_7$ *(S. 148)*. Blättchen (aus Alkohol). F: 205—206° (Zers.) (GATTERMANN, *A.* **393**, 228), 217—218° (WEIL, OSTERMEIER, *B.* **54**, 3217).

Benzophenon-phenylhydrazon $C_{19}H_{16}N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N:C(C_6H_5)_2$ *(S. 148)*. *B.* Aus Benzophenon-anil und Phenylhydrazin in heißem Alkohol (REDDELIEN, *B.* **46**, 2717). Bei der Einw. von Sauerstoff auf Benzaldehyd-phenylhydrazon in Alkohol in Gegenwart von Eisessig, neben anderen Produkten (BUSCH, KUNDER, *B.* **49**, 2349, 2357). Bei Einw. von wenig alkoholischer Salzsäure auf eine Lösung von α-Benzolazo-diphenylmethan (Syst. No. 2103) in Äther (B., K., *B.* **49**, 2356). — Prismen oder Nadeln (aus Alkohol). F: 136,5° (BOVINI, *R. A. L.* [5] **22** II, 463), 137° (R.), 137,5° (BUSCH, K.). Leicht löslich in Äther und Benzol (Bo.). — Zerfällt bei der trocknen Destillation unter Bildung von Ammoniak, Anilin, α.α.β.β-Tetraphenyl-äthan und harzigen Produkten (WOLFF, *A.* **394**, 107). Gibt in Eisessig-Lösung beim Behandeln mit konz. Natriumnitrit-Lösung Benzophenon-[N-nitroso-phenylhydrazon] (BUSCH, K., *B.* **49**, 324). Liefert bei Einw. von Stickstofftetroxyd in Äther Benzophenon-[2-nitro-phenylhydrazon], Benzophenon-[4-nitro-phenylhydrazon] und unter bestimmten Bedingungen außerdem Benzophenon-[2.4-dinitro-phenylhydrazon] (BU., K., *B.* **49**, 327). Beim Erhitzen mit überschüssigem Hydrazin auf 200° entsteht Diphenylmethan (STAUDINGER, KUPFER, *B.* **44**, 2211). Beim Erhitzen mit alkoh. Natriumäthylat-Lösung auf 190° erhält man α.α.β.β-Tetraphenyl-äthan, Benzhydrol, Anilin, Äthylanilin und Ammoniak (W.).

α-Benzolazo-diphenylmethan $C_{19}H_{16}N_2 = C_6H_5 \cdot N:N \cdot CH(C_6H_5)_2$ s. Syst. No. 2103.

Benzophenon-methylphenylhydrazon $C_{20}H_{18}N_2 = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot N:C(C_6H_5)_2$. Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 81—82° (BOVINI, *R. A. L.* [5] **22** II, 465).

Benzophenon-diphenylhydrazon $C_{25}H_{20}N_2 = (C_6H_5)_2N \cdot N:C(C_6H_5)_2$. Citronengelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 145,5° (BOVINI, *R. A. L.* [5] **22** II, 465).

Desoxybenzoin-phenylhydrazon $C_{20}H_{18}N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N:C(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ *(S. 149)*. F: 107° (BODFORSS, *B.* **52**, 1774).

Dibenzylketon-phenylhydrazon, α.α'-Diphenyl-aceton-phenylhydrazon $C_{21}H_{20}N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N:C(CH_2 \cdot C_6H_5)_2$ *(S. 149)*. Mikroskopische Prismen. F: 121° (SENDERENS, *C. r.* **150**, 1337; *Bl.* [4] **7**, 654). — Zersetzt sich beim Aufbewahren.

Bis-[4-nitro-benzyl]-keton-phenylhydrazon, α.α'-Bis-[4-nitro-phenyl]-acetonphenylhydrazon $C_{21}H_{18}O_4N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N:C(CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2)_2$ *(S. 149)*. Rotes Krystallpulver (aus Eisessig). Zersetzt sich bei 110—112° (WEDEKIND, *A.* **378**, 292). Leicht löslich in Eisessig.

Äthyl-diphenylyl-keton-phenylhydrazon, 4-Phenyl-propiophenon-phenylhydrazon $C_{21}H_{20}N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N:C(C_2H_5) \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_5$[1]). Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 122° (WILLGERODT, SCHOLTZ, *J. pr.* [2] **81**, 397). Löslich in allen organischen Lösungsmitteln. — Zersetzt sich beim Aufbewahren.

[1]) Zur Konstitution vgl. nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks [1. I. 1920] DILTHEY, *J. pr.* [2] **101**, 195; v. AUWERS, JÜLICHER, *B.* **55**, 2183.

Propyl-diphenylyl-keton-phenylhydrazon, 4-Phenyl-butyrophenon-phenylhydrazon $C_{22}H_{22}N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot N:C(CH_2\cdot C_2H_5)\cdot C_6H_4\cdot C_6H_5$[1]. Gelbe Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 94° (WILLGERODT, SCHOLTZ, *J. pr.* [2] **81**, 399). Leicht löslich in Alkohol und Äther. — Zersetzt sich beim Aufbewahren.

Isopropyl-diphenylyl-keton-phenylhydrazon, 4-Phenyl-isobutyrophenon-phenylhydrazon $C_{22}H_{22}N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot N:C(C_6H_4\cdot C_6H_5)\cdot CH(CH_3)_2$[1]. Gelbbraune Blätter (aus verd. Alkohol). F: 99° (WILLGERODT, SCHOLTZ, *J. pr.* [2] **81**, 401). Leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. — Zersetzt sich beim Aufbewahren.

Isobutyl-diphenylyl-keton-phenylhydrazon, 4-Phenyl-isovalerophenon-phenylhydrazon $C_{23}H_{24}N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot N:C(C_6H_4\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$[1]. Braune Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 102,5° (WILLGERODT, SCHOLTZ, *J. pr.* [2] **81**, 402). Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Zersetzt sich beim Aufbewahren.

2.7-Dichlor-fluorenon-phenylhydrazon $C_{19}H_{12}N_2Cl_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot N:C\langle\begin{smallmatrix}C_6H_3Cl\\ |\\ C_6H_3Cl\end{smallmatrix}$ (*S. 150*). *B.* Beim Kochen von 2.7.9.9-Tetrachlor-fluoren mit Phenylhydrazin in wäßrig-alkoholischer Salzsäure (J. SCHMIDT, WAGNER, *A.* **387**, 162). — Orangegelbe Nadeln. Zersetzt sich bei 186—187°.

Diphenylketen-phenylhydrazon $C_{20}H_{16}N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot N:C:C(C_6H_5)_2$. Zur Konstitution vgl. ZERNER, GOLDHAMMER, *M.* **53/54**, 486. *B.* Aus Diphenylglykolaldehyd-phenylhydrazon beim Kochen mit verd. Schwefelsäure (Z., *M.* **34**, 1626). — Rote Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 69—70°; sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig, löslich in Petroläther; die Lösungen fluorescieren schwach (Z.). Unlöslich in verd. Säuren (Z.). — Liefert beim Behandeln mit alkoh. Salzsäure eine Verbindung $C_{20}H_{17}N_2Cl$ (s. u.) (Z.). — Gibt mit konz. Schwefelsäure, Salpetersäure oder Salzsäure rote Färbungen (Z.).

Verbindung $C_{20}H_{17}N_2Cl$. *B.* Aus Diphenylketen-phenylhydrazon beim Behandeln mit alkoh. Salzsäure (ZERNER, *M.* **34**, 1627). — Nadeln (aus Benzol + Petroläther). Sintert bei 160°, schmilzt teilweise bei 167—169°, völlig bei 225—230°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig, löslich in Äther, sehr schwer löslich in Wasser, unlöslich in Petroläther; die Lösungen sind schwach gelb und fluorescieren blau.

9-Formyl-fluoren-phenylhydrazon bezw. **9-Phenylhydrazinomethylen-fluoren** $C_{20}H_{16}N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot N:CH\cdot CH\langle\begin{smallmatrix}C_6H_4\\ |\\ C_6H_4\end{smallmatrix}$ bezw. $C_6H_5\cdot NH\cdot NH\cdot CH:C\langle\begin{smallmatrix}C_6H_4\\ |\\ C_6H_4\end{smallmatrix}$ (*S. 151*). Wird in Lösung durch Luft oder Oxydationsmittel (z. B. Permanganat) zu 9-Benzolazomethylen-fluoren (Syst. No. 2103) oxydiert (WISLICENUS, RUSS, *B.* **43**, 2728).

α-Phenyl-zimtaldehyd-phenylhydrazon $C_{21}H_{18}N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot N:CH\cdot C(C_6H_5):CH\cdot C_6H_5$. Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 125—126° (MEERWEIN, *J. pr.* [2] **97**, 282).

2-Benzyl-hydrindon-(1)-phenylhydrazon $C_{22}H_{20}N_2 =$ $C_6H_4<\begin{smallmatrix}CH_2\\ C(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)\end{smallmatrix}>CH\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von 2-Benzyl-hydrindon-(1) mit 1 Tl. Phenylhydrazin und wasserfreiem Natriumacetat auf dem Wasserbad (LEUCHS, WUTKE, GIESELER, *B.* **46**, 2213). — Bildet hellgelbe Tafeln (aus Alkohol), F: 99—102°, zuweilen Tetraeder (aus Alkohol) vom Schmelzpunkt 108—112°, die beim Umkrystallisieren aus Ligroin wieder in Tafeln vom Schmelzpunkt 99° übergehen. Sehr leicht löslich in Chloroform, Benzol und Essigester, leicht in Äther, schwer in Alkohol, Eisessig, Petroläther und Ligroin, unlöslich in Wasser. Unlöslich in verd. Säuren und in Sodalösung. — Zersetzt sich beim Aufbewahren an der Luft oder in alkoh. Lösung.

9-Benzolazomethylen-fluoren $C_{20}H_{14}N_2 = C_6H_5\cdot N:N\cdot CH:C\langle\begin{smallmatrix}C_6H_4\\ |\\ C_6H_4\end{smallmatrix}$ s. Syst. No. 2103.

2-Methyl-1-phenyl-inden-(1)-on-(3)-phenylhydrazon $C_{22}H_{18}N_2 =$ $C_6H_4<\begin{smallmatrix}C(C_6H_5)\\ C(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)\end{smallmatrix}>C\cdot CH_3$. Orangefarbene Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 107—109° DE FAZI, *G.* **46 I**, 260). — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine rotbraune Färbung.

Phenylhydrazon des 9-Acetyl-phenanthrens $C_{22}H_{18}N_2 =$ $\begin{smallmatrix}C_6H_4\cdot C\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot C_6H_5\\ |\quad\ \ \|\\ C_6H_4\cdot CH\end{smallmatrix}$. Hellgelbe Blättchen. F: 181° (WILLGERODT, ALBERT, *J. pr.* [2] **84**, 384).

---

[1]) Siehe Anm. 1 auf S. 36.

Cinnamalacetophenon-phenylhydrazon $C_{23}H_{20}N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot N:C(C_6H_5)\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$ *(S. 152)*. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe, die auf Zusatz von Eisenchlorid in Braun übergeht (STRAUS, *B.* **51**, 1475).

2 - Äthyl - 1 - phenyl - inden - (1) - on - (3) - phenylhydrazon $C_{23}H_{20}N_2 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(C_6H_5)}{C(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)}>C\cdot C_2H_5$. Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 136—138° (DE FAZI, *G.* **45** II, 149; *R. A. L.* [5] **24** II, 156). Gibt mit konz. Schwefelsäure eine rotbraune Färbung.

Benzal-cinnamal-aceton-phenylhydrazon $C_{25}H_{22}N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot N:C(CH:CH\cdot C_6H_5)\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$. Gelbbraune Plättchen (aus Alkohol). F: 111—112° (BAUER, DIETERLE, *B.* **44**, 2701). Leicht löslich in Alkohol und Aceton. Löslich in konz. Schwefelsäure mit karmoisinroter Farbe.

3.4 - Benzo - fluorenon - phenylhydrazon $C_{23}H_{16}N_2$, s. nebenstehende Formel. Gelbe Krystalle (aus Eisessig). F: 180° (SCHAARSCHMIDT, *B.* **49**, 1450).

[Formel: N·NH·C₆H₅ an C des Benzofluoren-Gerüsts]

Triphenylacetaldehyd - phenylhydrazon $C_{26}H_{22}N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot N:CH\cdot C(C_6H_5)_3$. Nadeln (aus Eisessig). F: 142° (DANILOW, Ж. **51**, 120; *C.* **1923** III, 761).

α.α.α' - Triphenyl - aceton - phenylhydrazon $C_{27}H_{24}N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot N:C(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CH(C_6H_5)_2$. Farblose Nadeln (aus Alkohol). F: 99—100° (ORECHOW, *Bl.* [4] **25**, 110).

α.α'-Diphenyl-α-benzyl-aceton-phenylhydrazon $C_{28}H_{26}N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot N:C(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. Nadeln. F: 126—127° (ORECHOW, *Bl.* [4] **25**, 114).

ω-Diphenylmethylen-acetophenon-phenylhydrazon, β-Phenyl-chalkon-phenylhydrazon $C_{27}H_{22}N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot N:C(C_6H_5)\cdot CH:C(C_6H_5)_2$. Tafeln (aus Ligroin). F: 225° bis 226° (korr.) (DILTHEY, LAST, *J. pr.* [2] **94**, 51).

1.2 - Diphenyl - inden - (1) - on - (3) - phenylhydrazon, Diphenylindon - phenylhydrazon $C_{27}H_{20}N_2 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(C_6H_5)}{C(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)}>C\cdot C_6H_5$. Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 175—176° (ORECHOW, Ж. **48**, 1829; *Bl.* [4] **25**, 598).

Kupplungsprodukte aus Phenylhydrazin und acyclischen sowie isocyclischen Dioxo-Verbindungen.

Glyoxal - bis - phenylhydrazon, Glyoxal - phenylosazon, „Glyoxalosazon" $C_{14}H_{14}N_4 = C_6H_5\cdot NH\cdot N:CH\cdot CH:N\cdot NH\cdot C_6H_5$ *(S. 154)*. *B.* Aus Dichloracetaldehyd oder α.β.β-Trichlor-diäthyläther und Phenylhydrazin (ODDO, CUSMANO, *G.* **41** II, 255). Beim Kochen von Glyoxaltetraacetat (Ergw. Bd. II, S. 72) mit Phenylhydrazin in Essigsäure (HESS, UIBRIG, *B.* **50**, 367). — Rotbraune Nadeln (aus Eisessig), goldgelbe Nadeln oder Tafeln (aus Alkohol) (H., UI.); hellgelbe Blättchen (aus Benzol) (CIAMICIAN, SILBER, *B.* **46**, 1561; *R. A. L.* [5] **22** I, 543). F: 169° (NEUBERG, ROSENTHAL, *Bio. Z.* **61**, 180), 170° (O., CUS.), 169—170° (H., UI.), 172° (CURTIUS, *J. pr.* [2] **95**, 222), 174° (bei schnellem Erhitzen) (SUTO, *Bio. Z.* **71**, 172), 175° (CI., SI.).

β - Oximino - α - phenylhydrazono - propan, Methylglyoxal - ms - oxim - ω - phenylhydrazon $C_9H_{11}ON_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot N:CH\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 5-Oxo-4-phenylhydrazono-3-methyl-isoxazolin $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5\cdot NH\cdot N:C\text{——}C\cdot CH_3}{OC\cdot O\cdot N}$ (Syst. No. 4298) mit konz. Kalilauge (BÜLOW, HECKING, *B.* **44**, 244). — Gelbliche Krystalle (aus sehr verd. Alkohol). F: 147—148°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aceton und Essigester, löslich in Benzol und Chloroform, schwer löslich in Ligroin. — Verändert sich beim Aufbewahren. Gibt mit Phenylhydrazin Methylglyoxal-phenylosazon. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure gibt mit Eisenchlorid oder Kaliumbichromat eine rotviolette Färbung.

α.β-Bis-phenylhydrazono-propan, Methylglyoxal-bis-phenylhydrazon, Methylglyoxal - phenylosazon $C_{15}H_{16}N_4 = C_6H_5\cdot NH\cdot N:CH\cdot C(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot CH_3$ *(S. 156)*. *B.* Aus α.α-Dichlor-aceton und Phenylhydrazin in Alkohol (HELLER, *A.* **375**, 287). Beim Behandeln von α.α-Dichlor-aceton-semicarbazon mit Phenylhydrazin in Alkohol (KNÖPFER, *M.* **32**, 767). Beim Kochen von Methylglyoxal-disemicarbazon mit Phenylhydrazin in Alkohol + Essigsäure (KN.). Beim Behandeln von Dioxyaceton mit kalter Sodalösung oder warmem verdünntem Ammoniak in Gegenwart von Phenylhydrazin (NEUBERG, REWALD, *Bio. Z.* **71**, 148; N., OERTEL, R., *C.* **1916** I, 93). Beim Erhitzen von Glucose oder Fructose mit wäßr. Lösungen von Natriumcarbonat, Natriumdicarbonat oder Na_2HPO_4 in Gegenwart von Phenylhydrazin oder beim Erhitzen von Mannose mit wäßr. Natriumcarbonat-Lösung und Phenylhydrazin (N., OERTEL, *Bio. Z.* **55**, 496; vgl. FERNBACH, SCHOEN, *C. r.* **158**, 976). Aus Glucose,

Mannose, Fructose, Galaktose, Maltose, Lactose, Arabinose, Xylose, Rhamnose und Glucosamin durch Erhitzen mit verd. Ammoniak und Phenylhydrazin (N., R., *Bio. Z.* **71**, 144). Aus Methylglyoxal-ms-oxim-ω-phenylhydrazon durch Erhitzen mit Phenylhydrazin (Bülow, Hecking, *B.* **44**, 244). Durch elektrolytische Reduktion von Alaninanhydrid (Syst. No. 3587) und Umsetzung des Reduktionsprodukts mit Phenylhydrazin (Heimrod, *B.* **47**, 346). — Krystallisiert aus Alkohol in Nadeln vom Schmelzpunkt 147–148°, aus Benzol in rechteckigen Krystallen vom Schmelzpunkt 143—144° (Neuberg, Oertel, *Bio. Z.* **55**, 498 Anm.); F: 145° (Bü., Heck.), 146—147° (F., Sch.), 148° (Hell.; Kn.), 154,8° (Hei.). — Gibt mit salzsaurem Semicarbazid in Alkohol in Gegenwart von Kaliumacetat Methylglyoxal-disemicarbazon (Kn.).

Brommethylglyoxal-ω-phenylhydrazon $C_9H_9ON_2Br = C_6H_5\cdot NH\cdot N:CH\cdot CO\cdot CH_2Br$. *B.* Man kocht α.α'-Dibrom-α-phthalimido-aceton mit Wasser und schüttelt die vom Phthalimid abfiltrierte Lösung mit Phenylhydrazin (Gabriel, *B.* **44**, 1909). — Mahagonifarbene Tafeln und Nadeln (aus Alkohol + Eisessig). F: 164—166° (Zers.).

Dibrommethylglyoxal - ω - phenylhydrazon $C_9H_8ON_2Br_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot N:CH\cdot CO\cdot CHBr_2$. *B.* Man kocht α.α'.α'-Tribrom-α-phthalimino-aceton mit Wasser und schüttelt die vom Phthalimid abfiltrierte Lösung mit Phenylhydrazin (Gabriel, *B.* **44**, 1910). — Citronengelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 174—175°.

Diacetyl-mono-phenylhydrazon $C_{10}H_{12}ON_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot N:C(CH_3)\cdot CO\cdot CH_3$ *(S. 158).* Ist beständig gegen kochende Salzsäure (Diels, Köllisch, *B.* **44**, 264). Gibt mit Oxalsäurediäthylester in Äther in Gegenwart von Natriumäthylat α.γ-Dioxo-δ-phenylhydrazono-n-capronsäureäthylester.

Diacetyl - mono - methylphenylhydrazon $C_{11}H_{14}ON_2 = C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot N:C(CH_3)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Diacetyl und 1 Mol α-Methyl-phenylhydrazin in 50%iger Essigsäure bei 0° (Diels, Köllisch, *B.* **44**, 264). — Orangefarbenes, eigentümlich riechendes Öl. Kp_{14}: 154° bis 155° (korr.) (D., K.). D^{20}: 1,0809 (D., K.). — Gibt beim Erwärmen mit verd. Salzsäure 1-Methyl-2-acetyl-indol (D., K.). Liefert mit Oxalsäurediäthylester in Äther in Gegenwart von Natriumäthylat α.γ-Dioxo-δ-methylphenylhydrazono-n-capronsäureäthylester (D., K.). Beim Umsetzen mit Methylmagnesiumjodid in Äther entsteht Trimethylketol-methylphenylhydrazon (D., Johlin, *B.* **44**, 405).

Acetylaceton - benzimid - phenylhydrazon bezw. **δ - Phenylhydrazono - β - benzamino-β-amylen** $C_{18}H_{19}ON_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot N:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot C(CH_3):N\cdot CO\cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_5\cdot NH\cdot N:C(CH_3)\cdot CH:C(CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Acetylaceton-benzimid (Ergw. Bd. IX, S. 102) und Phenylhydrazin in heißem Eisessig (Benary, Reiter, Soenderop, *B.* **50**, 84). — Gelbe Nadeln (aus Methanol). F: 130°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwerer in Methanol, Eisessig und Petroläther. — Gibt in konz. Schwefelsäure mit Eisenchlorid eine vorübergehende schwach violette Färbung.

Acetylaceton-cinnamoylimid-phenylhydrazon bezw. **δ-Phenylhydrazono-β-cinnamoylamino-β-amylen** $C_{20}H_{21}ON_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot N:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot C(CH_3):N\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_5\cdot NH\cdot N:C(CH_3)\cdot CH:C(CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Acetylaceton-cinnamoylimid (Ergw. Bd. IX, S. 233) und Phenylhydrazin in Alkohol (Benary, Reiter, Soenderop, *B.* **50**, 85). — Orangerote Krystalle (aus Alkohol). F: 148—149°. Unlöslich in Wasser, löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln außer Petroläther. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit weinroter Farbe, die auf Zusatz von Eisenchlorid in Grüngelb übergeht.

Acetylaceton-mono-methylphenylhydrazon $C_{12}H_{16}ON_2 = C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot N:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$ *(S. 160).* Spieße (aus Alkohol). F: 98°; Kp_{12}: 165° (v. Braun, *B.* **43**, 1497).

Acetonylaceton - bis - phenylhydrazon $C_{18}H_{22}N_4 = C_6H_5\cdot NH\cdot N:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot CH_3$ *(S. 161).* Gibt beim Erhitzen auf 180—190° in Gegenwart von Kupferchlorür 1-Anilino-2.5-dimethyl-pyrrol, Anilin und Ammoniak (Arbusow, Chrutzki, Ж. **45**, 699; *C.* **1913** II, 1474).

tert. - Butyl - glyoxal - bis - phenylhydrazon, tert. - Butyl - glyoxal - phenylosazon $C_{18}H_{22}N_4 = C_6H_5\cdot NH\cdot N:CH\cdot C(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot C(CH_3)_3$. *B.* Aus Oxymethyl-tert.-butylketon und Phenylhydrazin (Faworski, Ж. **44**, 1369; *J. pr.* [2] **88**, 671). — F: 119—120°.

Isohexylglyoxal-bis-phenylhydrazon, Isohexylglyoxal-phenylosazon $C_{20}H_{26}N_4 = C_6H_5\cdot NH\cdot N:CH\cdot C(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot [CH_2]_3\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Oxymethyl-isohexyl-keton und Phenylhydrazin in Eisessig (Wallach, *A.* **408**, 194). — Gelbbraune Blättchen. F: 117°.

2.2 - Dimethyl - hexandion - (3.5) - monophenylhydrazon, Acetylpinakolin-monophenylhydrazon $C_{14}H_{20}ON_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot N:C(CH_2\cdot CO\cdot CH_3)\cdot C(CH_3)_3$ oder $C_6H_5\cdot NH\cdot N:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO\cdot C(CH_3)_3$. Nadeln. F: 85° (Couturier, *C. r.* **150**, 928).

Butendial-bis-phenylhydrazon, α.δ-Bis-phenylhydrazono-β-butylen, Maleindialdehyd-bis-phenylhydrazon $C_{16}H_{16}N_4 = C_6H_5\cdot NH\cdot N:CH\cdot CH:CH\cdot CH:N\cdot NH\cdot C_6H_5$. Das von MARQUIS (*C. r.* **134**, 906; *A. ch.* [8] **4**, 237) dargestellte Bis-phenylhydrazon des Butendials *(S. 163)* ist mit dem hier beschriebenen Produkt nicht identisch und ist vielleicht als Fumardialdehyd-bis-phenylhydrazon aufzufassen (WOHL, MYLO, *B.* **45**, 1748, 1754). — *B.* Aus Maleindialdehyd und Phenylhydrazin in Wasser (W., M.). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 198—199° (korr.; Zers.). Löslich in Aceton, Essigester, Pyridin und heißem Methanol, schwer löslich in heißem Chloroform und Benzol, fast unlöslich in Äther, Petroläther und Wasser. — Zersetzt sich bei längerem Kochen mit Alkohol. Liefert bei Einw. von Quecksilberoxyd ein rotviolettes Produkt.

Glutacondialdehyd-[3-chlor-anil]-phenylhydrazon bezw. **1-[3-Chlor-anilino]-pentadien-(1.3)-al-(5)-phenylhydrazon** $C_{17}H_{16}N_3Cl = C_6H_5\cdot NH\cdot N:CH\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot CH:N\cdot C_6H_4Cl$ bezw. $C_6H_5\cdot NH\cdot N:CH\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot NH\cdot C_6H_4Cl$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Aus dem Alkoholat des Hydrobromids des Glutacondialdehyd-bis-[3-chlor-anils] (Ergw. Bd. XI/XII, S. 302) beim Behandeln mit 2 Mol Phenylhydrazin in Methanol (KÖNIG, *J. pr.* [2] **83**, 414). — Gelbe Nadeln. F: 141°. — Färbt sich am Licht dunkler.

Glutacondialdehyd-[2.4-dinitro-naphthyl-(1)-imid]-phenylhydrazon bezw. **1-[2.4-Dinitro-naphthyl-(1)-amino]-pentadien-(1.3)-al-(5)-phenylhydrazon** $C_{21}H_{17}O_4N_5 = C_6H_5\cdot NH\cdot N:CH\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot CH:N\cdot C_{10}H_5(NO_2)_2$ bezw. $C_6H_5\cdot NH\cdot N:CH\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot NH\cdot C_{10}H_5(NO_2)_2$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Aus [2.4-Dinitro-naphthyl-(1)]-pyridiniumchlorid beim Erhitzen mit Phenylhydrazin in Alkohol (ZINCKE, KROLLPFEIFFER, *A.* **408**, 306). Aus Glutacondialdehyd-mono-[2.4-dinitro-naphthyl-(1)-imid] bei Einw. von Phenylhydrazin (Z., K.). — Schwarzes krystallines Pulver. Schmilzt gegen 140° unter Zersetzung. Sehr schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. — Wird beim Erhitzen mit alkoh. Salzsäure zersetzt.

N.N′-Bis-[ε-phenylhydrazono-γ-pentenyliden]-4.6-dinitro-phenylendiamin-(1.3) bezw. **N.N′-Bis-[ε-phenylhydrazono-α.γ-pentadienyl]-4.6-dinitro-phenylendiamin-(1.3)** $C_{28}H_{26}O_4N_8$, Formeln I und II bezw. weitere desmotrope Formen.

I. $O_2N\cdot C_6H_2(NO_2)(N:CH\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot CH:N\cdot NH\cdot C_6H_5)_2$ — Ring mit NO_2; Substituenten: $\cdot N:CH\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot CH:N\cdot NH\cdot C_6H_5$ und $N:CH\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot CH:N\cdot NH\cdot C_6H_5$

II. Ring mit NO_2 und $O_2N\cdot$; Substituenten: $\cdot NH\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot CH:N\cdot NH\cdot C_6H_5$ und $NH\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot CH:N\cdot NH\cdot C_6H_5$

B. Aus N.N′-[4.6-Dinitro-phenylen-(1.3)]-bis-pyridiniumchlorid (Syst. No. 3051) beim Erwärmen mit Phenylhydrazin in Alkohol (ZINCKE, WEISSPFENNING, *J. pr.* [2] **85**, 210). — Schwarzes krystallines Pulver. Sehr schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. — Zersetzt sich beim Kochen mit alkoh. Salzsäure.

Cyclohexandion-(1.2)-bis-phenylhydrazon $C_{18}H_{20}N_4 = \begin{matrix} C_6H_5\cdot NH\cdot N:C\cdot CH_2\cdot CH_2 \\ C_6H_5\cdot NH\cdot N:C\cdot CH_2\cdot CH_2 \end{matrix}$. *B.* Aus der Verbindung nebenstehender Formel

$$\begin{matrix} H_2C - CH_2 - C(O\cdot R)-O\cdot HC - CH_2 - CH_2 \\ H_2C - CH_2 - CH\cdot O-(R\cdot O)C - CH_2 - CH_2 \end{matrix}$$

(Syst. No. 2715) ($R = CH_3$ oder C_2H_5)[1]) beim Behandeln mit Phenylhydrazin in Eisessig (KÖTZ, BLENDERMANN, ROSENBUSCH, SIRRINGHAUS, *A.* **400**, 67). — Rote Krystalle (aus Alkohol). F: 150—151°.

1-Methyl-cyclopentandion-(2.3)-bis-phenylhydrazon $C_{18}H_{20}N_4 = \begin{matrix} C_6H_5\cdot NH\cdot N:C\cdot CH(CH_3) \\ C_6H_5\cdot NH\cdot N:C\text{———}CH_2 \end{matrix}\!\!>\!CH_2$. *B.* Aus 1-Methyl-cyclopentandion-(2.3) und Phenylhydrazin in Essigsäure (MEYERFELD, *Ch. Z.* **36**, 550). Aus 2(oder 3)-Acetoxy-1-methyl-cyclopenten-(1 oder 3)-on-(3 oder 2) (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 508) beim Erwärmen mit überschüssigem Phenylhydrazin in Essigsäure (M.). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei etwa 140° unter teilweiser Zersetzung zu einer rotbraunen, in der Kälte nicht mehr erstarrenden Flüssigkeit.

1.3-Dimethyl-cyclobutandion-(2.4)-monophenylhydrazon $C_{12}H_{14}ON_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot N:C<\begin{matrix} CH(CH_3) \\ CH(CH_3) \end{matrix}>CO$. *B.* Aus 1.3-Dimethyl-cyclobutandion-(2.4) beim Erwärmen mit Phenylhydrazin in Essigsäure (SCHROETER, *B.* **49**, 2735). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 160°. Unlöslich in Sodalösung.

---

[1]) Zur Konstitution des Ausgangsmaterials vgl. die nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks [1. I. 1920] erschienenen Arbeiten von M. BERGMANN, GIERTH, *A.* **448**, 61 und BE., MIEKELEY, *B.* **62**, 2298, 2302.

1-Methyl-cyclohexandion-(3.4)-bis-phenylhydrazon $C_{19}H_{22}N_4$ =
$C_6H_5\cdot NH\cdot N:C\cdot CH_2\cdot CH_2$
$C_6H_5\cdot NH\cdot N:\dot{C}\cdot CH_2\cdot \dot{C}H\cdot CH_3$. *B.* Aus 1-Methyl-cyclohexandion-(3.4) oder dessen 4-Oxim (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 312) beim Behandeln mit Phenylhydrazin in Essigsäure + Alkohol (Kötz, Nussbaum, Takens, *J. pr.* [2] **90**, 373, 379). — Gelbe Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 140°.

1.1-Dimethyl-cyclopentandion-(3.4)-bis-phenylhydrazon $C_{19}H_{22}N_4$ =
$C_6H_5\cdot NH\cdot N:C\cdot CH_2$
$C_6H_5\cdot NH\cdot N:\dot{C}\cdot CH_2$ $>C(CH_3)_2$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 167° (Blanc, Thorpe, *Soc.* **99**, 2012; *Bl.* [4] **9**, 1071).

1-Isopropyl-cyclopentandion-(2.3 oder 3.4)-monophenylhydrazon $C_{14}H_{18}ON_2$ =
$C_6H_5\cdot NH\cdot N:C\cdot CO$
$(CH_3)_2CH\cdot H\dot{C}\cdot CH_2$ $>CH_2$ oder $C_6H_5\cdot NH\cdot N:C\cdot CH_2$
$O\dot{C}\cdot CH_2$ $>CH\cdot CH(CH_3)_2$ [1]). *B.* Aus dem Natrium-Derivat des Tanacetophoroncarbonsäure-methylesters (Ergw. Bd. X, S. 302) durch Hydrierung in Gegenwart von kolloidalem Palladium und folgende Behandlung mit Benzoldiazoniumchlorid (Wallach, *C.* **1915** II, 828; *A.* **414**, 225). — Gelbe Krystalle (aus Essigester). F: 233°. Beim Umlösen aus Eisessig erhält man tiefrote Krystalle von etwas niedrigerem Schmelzpunkt.

1.1.2-Trimethyl-cyclopentandion-(3.4)-bis-phenylhydrazon $C_{20}H_{24}N_4$ =
$C_6H_5\cdot NH\cdot N:C\cdot CH(CH_3)$
$C_6H_5\cdot NH\cdot N:\dot{C}$——$CH_2$ $>C(CH_3)_2$. Gelbe Prismen (aus verd. Alkohol). F: 162° (Blanc, Thorpe, *Soc.* **99**, 2011; *Bl.* [4] **9**, 1070).

1.3-Diäthyl-cyclobutandion-(2.4)-monophenylhydrazon $C_{14}H_{18}ON_2$ =
$C_6H_5\cdot NH\cdot N:C<^{CH(C_2H_5)}_{CH(C_2H_5)}>CO$. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 132,5—133,5° (Schroeter, *B.* **49**, 2736). Unlöslich in Sodalösung.

4-Imino-1.1.3.3-tetramethyl-cyclobutanon-(2)-phenylhydrazon $C_{14}H_{19}N_3$ =
$C_6H_5\cdot NH\cdot N:C<^{C(CH_3)_2}_{C(CH_3)_2}>C:NH$. Krystalle (aus Benzol). F: 162° (Wedekind, Miller, *B.* **43**, 836). Leicht löslich in Alkohol, Methanol und heißem Benzol. — Wird beim Erwärmen mit konz. Salzsäure zersetzt. — Färbungen mit Ferrichlorid und mit Natriumdichromat: W., M.

Bicyclo-[1.3.3]-nonandion-(2.6)-bis-phenylhydrazon $C_{21}H_{24}N_4$, s. nebenstehende Formel. Krystallpulver. Unlöslich in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln (Meerwein, Schürmann, *A.* **398**, 237).

$H_2C-CH-C:N\cdot NH\cdot C_6H_5$
$H_2\dot{C}$ $\dot{C}H_2$ $\dot{C}H_2$
$C_6H_5\cdot NH\cdot N:\dot{C}-\dot{C}H-\dot{C}H_2$

[d-Campher]-chinon-phenylhydrazon-(3) $C_{16}H_{20}ON_2$, s. nebenstehende Formel (*S. 165*).

$H_2C-C(CH_3)-CO$
$C(CH_3)_2$
H_2C-CH——$C:N\cdot NH\cdot C_6H_5$

a) Hochschmelzende Form, α-Form. *B.* Aus Diazocampher (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 332) und Phenylmagnesiumbromid (Forster, Cardwell, *Soc.* **103**, 867). — Viscosität einer Lösung in Chloroform: Thole, *Soc.* **101**, 554. — Geschwindigkeit der Umwandlung in die niedrigschmelzende Form: F., Zimmerli, *Soc.* **99**, 487, 488.

b) Niedrigschmelzende Form, β-Form. Viscosität einer Lösung in Chloroform: Thole, *Soc.* **101**, 554. — Geschwindigkeit der Umwandlung in die hochschmelzende Form: Forster, Zimmerli, *Soc.* **99**, 487, 488.

[d-Campher]-chinon-oxim-(3)-phenylhydrazon-(2), Isonitrosocampher-phenylhydrazon $C_{16}H_{21}ON_3$, s. nebenstehende Formel (*S. 165*). Neben den Nadeln vom Drehwert $[\alpha]_D$: —235,5° (in Alkohol) existieren gelbe Prismen vom Drehwert $[\alpha]_D$: —139,5°; beide Formen schmelzen bei 151° (Forster, Thornley, *Soc.* **95**, 956).

$H_2C-C(CH_3)-C:N\cdot NH\cdot C_6H_5$
$C(CH_3)_2$
H_2C-CH——$C:N\cdot OH$

[d-Campher]-chinon-oxim-(2)-phenylhydrazon-(3) $C_{16}H_{21}ON_3$, s. nebenstehende Formel. Existiert in zwei Formen, die in Alkohol verschiedenen Drehwert zeigen.

$H_2C-C(CH_3)-C:N\cdot OH$
$C(CH_3)_2$
H_2C-CH——$C:N\cdot NH\cdot C_6H_5$

a) Stärkerdrehende Form, Isonitrosoepicampher-phenylhydrazon. *B.* Aus α-oder β-Isonitrosoepicampher beim Behandeln mit Phenylhydrazin-hydrochlorid und

---

[1]) Zur Konstitution des Ausgangsmaterials vgl. nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks [1. I. 1920] Toivonen, *C.* **1928** II, 38.

Natriumacetat in verd. Alkohol (FORSTER, SPINNER, *Soc.* **101**, 1353). — Gelbliche Prismen oder farblose Nadeln. F: 197°. $[\alpha]_D$: +275,9° (in Alkohol; c = 1). — Die Lösung in Chloroform ist anfangs farblos und wird beim Aufbewahren rot. Bei fünf Wochen währendem Aufbewahren der Lösung in Alkohol entsteht die schwächerdrehende Form. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rot.

b) Schwächerdrehende Form *(S. 166)*. *B.* Aus der stärkerdrehenden Form beim Aufbewahren während fünf Wochen in alkoh. Lösung (FORSTER, SPINNER, *Soc.* **101**, 1352). Aus [d-Campher]-chinon-phenylhydrazon-(3)-nitrimin-(2) bei 4-wöchigem Aufbewahren mit Hydroxylamin in Pyridin bei 40° oder bei 2—3-stdg. Erhitzen mit Hydroxylaminacetat in verd. Alkohol (F., TROTTER, WEINTROUBE, *Soc.* **99**, 1986).

[d-Campher]-chinon-phenylhydrazon-(3)-semicarbazon-(2) $C_{17}H_{23}ON_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus [d-Campher]-chinon-phenylhydrazon-(3)-nitrimin-(2) beim Kochen mit Semicarbazidacetat in verd. Alkohol (FORSTER, TROTTER, WEINTROUBE, *Soc.* **99**, 1986). — Goldgelbe Tafeln (aus Alkohol). F: 268°. Leicht löslich in Aceton, löslich in heißem Alkohol, schwer löslich in siedendem Benzol, unlöslich in heißem Petroläther. — Wird bei Einw. von konz. Salpetersäure grün.

$H_2C—C(CH_3)—C:N·NH·CO·NH_2$
$\quad | \quad C(CH_3)_2 \quad |$
$H_2C—CH———C:N·NH·C_6H_5$

[d-Campher]-chinon-phenylhydrazon-(3)-nitrimin-(2) $C_{16}H_{20}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus dem Kaliumsalz des [d-Campher]-nitrimins beim Behandeln mit Benzoldiazoniumchlorid in neutraler oder schwach alkal. Lösung in der Kälte (FORSTER, TROTTER, WEINTROUBE, *Soc.* **99**, 1985). — Goldbraune Krystalle (aus Benzol). F: 104°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Petroläther. $[\alpha]_D$: +374,4° (in Chloroform; c = 0,5). — Liefert beim Aufbewahren mit Hydroxylamin in Pyridin bei 40° sowie beim Erhitzen mit Hydroxylaminacetat in verd. Alkohol die in Alkohol schwächerdrehende Form des [d-Campher]-chinon-oxim-(2)-phenylhydrazons-(3). Liefert beim Kochen mit Semicarbazidacetat in verd. Alkohol [d-Campher]-chinon-phenylhydrazon-(3)-semicarbazon-(2).

$H_2C—C(CH_3)—C:N_2O_2$
$\quad | \quad C(CH_3)_2 \quad |$
$H_2C—CH———C:N·NH·C_6H_5$

d-Campheryl-(3)-aceton-monophenylhydrazon $C_{19}H_{26}ON_2 = C_{13}H_{20}O:N·NH·C_6H_5$. *B.* Beim Aufbewahren von d-Campheryl-(3)-aceton mit Phenylhydrazin in Alkohol in der Kälte (RUPE, WERDER, TAKAGI, *Helv.* **1**, 338). — Nadeln (aus Alkohol). F: 87—89°. — Beginnt nach wenigen Stunden sich gelb zu färben und zerfließt nach einigen Tagen zu einem rotbraunen Öl.

Benzochinon-(1.4)-anil-diphenylhydrazon $C_{24}H_{19}N_3 = (C_6H_5)_2N·N:C_6H_4:N·C_6H_5$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht neben anderen Produkten bei Einw. von Natriumhypochlorit auf N.N-Diphenyl-hydrazin bei 0° in Gegenwart von Salzsäure (WIELAND, WECKER, *B.* **43**, 3265). Das Hydrochlorid bildet sich auch beim Erwärmen eines Gemisches von Tetraphenylhydrazin und salzsaurem N.N-Diphenyl-hydrazin in Eisessig auf 55—60° (WIE., WE., *B.* **43**, 3269). Entsteht beim Erwärmen von N.N-Diphenyl-hydroxylamin mit salzsaurem N.N-Diphenyl-hydrazin in Alkohol bei Gegenwart von Salzsäure (WIE., ROSEEU, *B.* **45**, 497). Neben anderen Produkten beim Kochen von Triphenylhydrazin mit Xylol (WIE., REVERDY, *B.* **48**, 1113). — Amorphes rotbraunes Pulver, das zerrieben einen intensiv grünen Metallglanz besitzt (WIE., WE.). — Das Hydrochlorid liefert beim Behandeln mit Bleidioxyd in verd. Schwefelsäure p-Chinon (WIE., WE.). Beim Behandeln des Hydrochlorids mit Zinnchlorür und Salzsäure in Alkohol entstehen Diphenylamin und 4-Amino-diphenylamin (WIE., WE.). Bei längerem Kochen des Hydrochlorids mit Mineralsäuren bildet sich Diphenylamin (WIE., WE.). — $C_{24}H_{19}N_3+HCl$. Bronzegrüne, in der Durchsicht blaustichig-violette Krystalle (aus Alkohol + Äther + Petroläther). F: 147° (WIE., WE.). Sehr leicht löslich in Chloroform, Alkohol, Methanol, Aceton und Eisessig, löslich in Benzol, schwer löslich in Wasser, unlöslich in Äther und Petroläther. Lichtabsorption: WIE., WE. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist grünstichig blau. Färbt tannierte Baumwolle violettrot.

Monophenylhydrazon des 4-Nitro-1.2-diacetyl-cyclopentadiens-(2.5) $C_{15}H_{15}O_3N_3$ $= O_2N·HC\begin{cases}CH=C·CO·CH_3\\ CH=C·C(CH_3):N·NH·C_6H_5\end{cases}$. *B.* Aus 4-Nitro-1.2-diacetyl-cyclopentadien-(2.5) in alkal. Lösung beim Behandeln mit überschüssigem Phenylhydrazinhydrochlorid in der Kälte (HALE, *Am. Soc.* **34**, 1587). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 175—180° (Zers.). Leicht löslich in Chloroform, Essigester und Aceton, ziemlich schwer in Eisessig, Alkohol und Benzol, fast unlöslich in Äther, Ligroin und Wasser. — Liefert beim Erhitzen mit wasserfreien Lösungsmitteln sowie beim Behandeln mit Alkalien die Verbindung $\begin{matrix}C_6H_5·N·C(CH_3):C·CH\\ N:C(CH_3)·C:CH\end{matrix}\!\!>C·NO_2$ (Syst. No. 3475) (H., *Am. Soc.* **34**, 1587; **38**, 2542).

d-Campheryliden-(3)-aceton-monophenylhydrazon $C_{19}H_{24}ON_2 = C_{13}H_{18}O:N\cdot NH\cdot C_6H_5$. Orangegelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 145—146° (RUPE, WERDER, TAKAGI, *Helv.* 1, 333).

Phenylglyoxal-ω-phenylhydrazon $C_{14}H_{12}ON_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot N:CH\cdot CO\cdot C_6H_5$ *(S. 167)*.

α-Form. Löslich in Benzol bei ca. 3° zu 5,8% (SIDGWICK, *Soc.* **107**, 678; S., EWBANK, *Soc.* **119**, 491).

β-Form. Löslich in Benzol bei ca. 3° zu 0,3% (SIDGWICK, *Soc.* **107**, 678; S., EWBANK, *Soc.* **119**, 491).

Phenylglyoxal-bis-phenylhydrazon, Phenylglyoxal-phenylosazon $C_{20}H_{18}N_4 = C_6H_5\cdot NH\cdot N:CH\cdot C(C_6H_5):N\cdot NH\cdot C_6H_5$ *(S. 168)*. *B.* Aus Phenylhydrazin und Phenacylanilin (BODFORSS, *B.* **52**, 1767).

3-Nitro-phenylglyoxal-bis-phenylhydrazon, 3-Nitro-phenylglyoxal-phenylosazon $C_{20}H_{17}O_2N_5 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot C(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot CH:N\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 3-Nitrophenylglyoxal und Phenylhydrazin in Wasser (EVANS, WITZEMANN, *Am. Soc.* **33**, 1774). Aus 3-Nitro-benzoylcarbinol beim Erwärmen mit Phenylhydrazin-hydrochlorid und Natriumacetat in verd. Alkohol (E., W.). — Dunkelrote Krystalle (aus Benzol). F: 223°.

Phenylglyoxal-bis-methylphenylhydrazon, Phenylglyoxal-methylphenylosazon $C_{22}H_{22}N_4 = C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot N:CH\cdot C(C_6H_5):N\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_5$. Existiert in zwei (wahrscheinlich stereoisomeren) Formen (BODFORSS, *B.* **52**, 1768).

α-Form *(S. 168)*. Orangefarbene Nadeln (aus Alkohol). F: 152° (B., *B.* **52**, 1774).

β-Form. *B.* Aus Phenacylanilin beim Erhitzen mit α-Methyl-phenylhydrazin (B., *B.* **52**, 1774). — Orangerote Blättchen (aus Alkohol). F: 153—154°.

Terephthalaldehyd-monophenylhydrazon $C_{14}H_{12}ON_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot CHO$. *B.* Neben dem Bis-phenylhydrazon bei Einw. von 1 Mol Phenylhydrazin auf 1 Mol Terephthalaldehyd in Alkohol und verd. Essigsäure (SUIDA, *B.* **47**, 471). — Orangegelbe Nadeln (aus Äther). F: 152—154°. Leicht löslich in heißem Äther, Alkohol, Chloroform und Aceton.

Terephthalaldehyd-bis-phenylhydrazon $C_{20}H_{18}N_4 = (C_6H_5\cdot NH\cdot N:CH)_2C_6H_4$. *B.* Neben dem Monophenylhydrazon bei Einw. von 1 Mol Phenylhydrazin auf 1 Mol Terephthalaldehyd in Alkohol und verd. Essigsäure (SUIDA, *B.* **47**, 471). — Citronengelbe Schuppen (aus Eisessig). F: 276—278° (Zers.). Leicht löslich in Aceton, sehr schwer in heißem Alkohol, Chloroform und Eisessig, unlöslich in Äther.

α-Oximino-β-phenylhydrazono-α-[2.4-dinitro-phenyl]-propan, α-Isonitroso-α-[2.4-dinitro-phenyl]-aceton-phenylhydrazon $C_{15}H_{13}O_5N_5 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus α-Isonitroso-α-[2.4-dinitro-phenyl]-aceton und Phenylhydrazin in Alkohol + Eisessig (BORSCHE, *A.* **390**, 23). — Blutrote Nadeln (aus Alkohol). F: 197 bis 198° (Zers.). — Liefert beim Behandeln mit Natriumäthylat in Alkohol das bei 234—235° schmelzende Phenylhydrazon des 6-Nitro-3-acetyl-indoxazens(?) (Syst. No. 4279).

2-[β-(2.4-Dinitro-phenylimino)-äthyl]-benzaldehyd-phenylhydrazon bezw. 2-[β-(2.4-Dinitro-anilino)-vinyl]-benzaldehyd-phenylhydrazon $C_{21}H_{17}O_4N_5 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot N:CH\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot NH\cdot C_6H_5$ bezw. $(O_2N)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus [2.4-Dinitro-phenyl]-isochinoliniumchlorid beim Erwärmen mit Phenylhydrazin in Alkohol (ZINCKE, WEISSPFENNING, *A.* **396**, 125). — Schwarze Nadeln (aus Aceton). F: 183—184°. Sehr schwer löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform. — Liefert beim Erwärmen mit Alkohol und konz. Salzsäure 2.4-Dinitro-anilin und Anilino-isochinoliniumchlorid (Syst. No. 3078).

2-[β-(5-Chlor-2.4-dinitro-phenylimino)-äthyl]-benzaldehyd-phenylhydrazon bezw. 2-[β-(5-Chlor-2.4-dinitro-anilino)-vinyl]-benzaldehyd-phenylhydrazon $C_{21}H_{16}O_4N_5Cl = (O_2N)_2C_6H_2Cl\cdot N:CH\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot NH\cdot C_6H_5$ bezw. $(O_2N)_2C_6H_2Cl\cdot NH\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 2-[5-Chlor-2.4-dinitro-phenyl]-1-oxy-1.2-dihydroisochinolin beim Erhitzen mit Phenylhydrazin in Alkohol auf dem Wasserbad (ZINCKE, WEISSPFENNING, *A.* **397**, 273). — Schwarzrote Nadeln (aus wäßr. Aceton). F: ca. 155° (Zers.). Schwer löslich in Alkohol, leichter in Aceton. Löslich in heißer Essigsäure unter teilweiser Zersetzung. — Liefert beim Behandeln mit alkoh. Salzsäure Anilino-isochinoliniumchlorid (Syst. No. 3078).

2-{β-[2.4-Dinitro-naphthyl-(1)-imino]-äthyl}-benzaldehyd-phenylhydrazon bezw. 2-{β-[2.4-Dinitro-naphthyl-(1)-amino]-vinyl}-benzaldehyd-phenylhydrazon $C_{25}H_{19}O_4N_5 = (O_2N)_2C_{10}H_5\cdot N:CH\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot NH\cdot C_6H_5$ bezw. $(O_2N)_2C_{10}H_5\cdot NH\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus [2.4-Dinitro-naphthyl-(1)]-isochinoliniumchlorid beim Behandeln mit Phenylhydrazin in warmem Alkohol (ZINCKE, KROLLPFEIFFER, *A.* **408**, 335). — Braunrote Schuppen (aus Aceton). F: ca. 145° (Zers.). Fast unlöslich in Alkohol,

schwer löslich in heißem Benzol, ziemlich leicht in heißem Chloroform und heißem Aceton. — Liefert beim Behandeln mit alkoh. Salzsäure 2.4-Dinitro-naphthylamin-(1) und Anilino-isochinoliniumchlorid (Syst. No. 3078).

N.N′ - Bis - [β - (2 - phenylhydrazonomethyl - phenyl) - äthyliden] - 4.6 - dinitro-phenylendiamin - (1.3) bezw. **N.N′ - Bis - [2 - phenylhydrazonomethyl - styryl] - 4.6 - dinitro - phenylendiamin - (1.3)** $C_{36}H_{30}O_4N_8$, s. untenstehende Formeln. *B.* Aus

NO_2 / $O_2N \cdot C_6H_2(N:CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot NH \cdot C_6H_5)_2$ ($N:CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot NH \cdot C_6H_5$) bezw. NO_2 / $O_2N \cdot C_6H_2(NH \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot NH \cdot C_6H_5)_2$ ($NH \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot NH \cdot C_6H_5$)

N.N′-[4.6-Dinitro-phenylen-(1.3)]-bis-isochinoliniumchlorid (Syst. No. 3078) beim Erwärmen mit Phenylhydrazin und Alkohol (ZINCKE, WEISSPFENNING, *A.* **397**, 267). — Fast schwarze Krystalle. Schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. — Liefert beim Kochen mit Alkohol und Salzsäure Anilino-isochinoliniumchlorid.

2 - [β - (2.4 - Dinitro - phenylimino) - äthyl] - benzaldehyd - methylphenylhydrazon bezw. **2 - [β - (2.4 - Dinitro - anilino) - vinyl] - benzaldehyd - methylphenylhydrazon** $C_{22}H_{19}O_4N_5 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot N:CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5$ bezw. $(O_2N)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5$. *B.* Aus [2.4-Dinitro-phenyl]-isochinoliniumchlorid beim Erwärmen mit α-Methyl-phenylhydrazin in Alkohol (ZINCKE, WEISSPFENNING, *A.* **396**, 126). — Rotbraune Blättchen (aus Aceton). F: 181—182°. — Liefert beim Erwärmen mit alkoh. Salzsäure 2.4-Dinitro-anilin und Methylanilino-isochinoliniumchlorid (Syst. No. 3078).

Benzoylaceton - mono - methylphenylhydrazon $C_{17}H_{18}ON_2 = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot N:C(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ oder $C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot N:C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$ *(vgl. S. 170)*. *B.* Aus α-Methyl-phenylhydrazin und Benzoylaceton ohne Lösungsmittel oder in verd. Essigsäure (v. BRAUN, *B.* **43**, 1497). — F: 80°.

Bis - phenylhydrazon des 4.6 - Dinitro - 1.3 - diacetonyl - benzols $C_{24}H_{24}O_4N_6 = (O_2N)_2C_6H_2[CH_2 \cdot C(CH_3):N \cdot NH \cdot C_6H_5]_2$. Braunrote Nadeln (aus Eisessig). F: 174—175° (Zers.) (BORSCHE, BAHR, *A.* **402**, 108).

Indandion-(1.2)-bis-phenylhydrazon, α.β-Diketo-hydrinden-bis-phenylhydrazon $C_{21}H_{18}N_4 = \begin{matrix} CH_2-C:N \cdot NH \cdot C_6H_5 \\ C_6H_4 \cdot C:N \cdot NH \cdot C_6H_5 \end{matrix}$ *(S. 171)*. *B.* Aus α.β-Diketo-hydrinden beim Erwärmen mit überschüssigem Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung (PERKIN, ROBERTS, ROBINSON, *Soc.* **101**, 236). — F: 230—235°.

5 - Nitro - 1 - methyl - indandion - (2.3) - monophenylhydrazon $C_{16}H_{13}O_3N_3 = \begin{matrix} CH_3 \cdot HC-CO \\ O_2N \cdot C_6H_3 \cdot C:N \cdot NH \cdot C_6H_5 \end{matrix}$ oder $\begin{matrix} CH_3 \cdot HC-C:N \cdot NH \cdot C_6H_5 \\ O_2N \cdot C_6H_3 \cdot CO \end{matrix}$. *B.* Aus 5-Nitro-1-methyl-indandion-(2.3) beim Behandeln mit essigsaurem Phenylhydrazin in Alkohol oder beim Erwärmen mit überschüssigen Phenylhydrazin ohne Lösungsmittel (v. BRAUN, HEIDER, *B.* **49**, 1278). — Rotbraun. F: 164°. Schwer löslich in Alkohol.

Benzaldiacetyl - monophenylhydrazon $C_{17}H_{16}ON_2 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CH_3$ oder $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus Diacetyl-monophenylhydrazon und Benzaldehyd in wäßrig-alkoholischer Natronlauge bei 37° (DIELS, ANDERSONN, *B.* **44**, 885). Aus Benzal-diacetyl beim Erwärmen mit Phenylhydrazin in Essigsäure (D., A.). — Gelbe Nadeln. F: 189—190° (korr.). Ziemlich leicht löslich in Äther, Essigester, Aceton und Chloroform, ziemlich schwer in Alkohol und Benzol, fast unlöslich in Petroläther.

Benzaldiacetyl - mono - methylphenylhydrazon $C_{18}H_{18}ON_2 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot C(CH_3):N \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5$ oder $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot C(CO \cdot CH_3):N \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Diacetyl-mono-methylphenylhydrazon und Benzaldehyd in wäßrig-methylalkoholischer Natronlauge (DIELS, ANDERSONN, *B.* **44**, 885). — Citronengelbe Nadeln (aus Essigester). F: 138—139°. Ziemlich schwer löslich in Methanol und Petroläther, leicht in den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln.

1 - Benzoyl - cyclohexanon - (2) - monophenylhydrazon $C_{19}H_{20}ON_2 = H_2C<\begin{matrix} CH_2-CH_2 \\ CH_2-CO \end{matrix}>CH \cdot C(C_6H_5):N \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 1-Benzoyl-cyclohexanon-(2) und Phenylhydrazin in alkoh. Lösung bei 0° (BAUER, *A. ch.* [9] **1**, 421). — Nicht rein erhalten. Nadeln. F: 140° (Zers.). — Geht beim Schmelzen in 1.3-Diphenyl-4.5-tetramethylen-pyrazol über (Syst. No. 3485).

Saurer Schwefligsäureester des 2.2-Dioxy-1-phenyl-hydrazono-1.2-dihydro-naphthalins $C_{16}H_{14}O_4N_2S$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. Woroshzow, Ж. 47, 1676; C. 1916 II, 256; A. ch. [9] 7, 64; Ж. 49, 596; C. 1923 III, 615; Bl. [4] 35, 1007. — B. Das Natriumsalz entsteht beim Erhitzen von 1-Benzolazo-naphthol-(2) in Alkohol mit $NaHSO_3$-Lösung auf dem Wasserbad (W., Ж. 43, 780; J. pr. [2] 84, 523). Das Natriumsalz entsteht auch bei Einw. von $NaHSO_3$-Lösung auf 1-Benzolazo-naphthol-(2)-acetat sowie auf 1-Benzolazo-naphthylamin-(2) (W., Ж. 43, 781; J. pr. [2] 84, 524). — $NaC_{16}H_{13}O_4N_2S + 2H_2O$. Goldgelbe Krystalle (W., Ж. 43, 781; J. pr. [2] 84, 524; Ж. 49, 597; C. 1923 III, 615; Bl. [4] 35, 1011). Abspaltung von schwefliger Säure in neutraler, in alkalischer und in saurer Lösung: W., Ж. 49, 598; C. 1923 III, 615; Bl. [4] 35, 1014. Liefert mit Ferrichlorid einen rötlichgelben, mit Zinnchlorür einen orangegelben Niederschlag (W., Ж. 43, 781; J. pr. [2] 84, 524). Reaktion mit Ammoniumsulfit und Ammoniak: W., Ж. 43, 786; J. pr. [2] 84, 528. — Kupfersalz. Dunkelgelbe Tafeln (W., Ж. 43, 781; J. pr. [2] 84, 524). — Bariumsalz. Gelber krystalliner Niederschlag (W., Ж. 43, 781; J. pr. [2] 84, 524). — Quecksilbersalz. Orangefarbene Krystalle (W., Ж. 43, 781; J. pr. [2] 84, 524).

N·NH·C_6H_5 / C — C(OH)·O·SO_2H / CH=CH

Saurer Schwefligsäureester des 1.1-Dioxy-4-phenyl-hydrazono-1.4-dihydro-naphthalins $C_{16}H_{14}O_4N_2S$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. Woroshzow, Ж. 47, 1676; C. 1916 II, 256; A. ch. [9] 7, 64; Ж. 49, 596; C. 1923 III, 615; Bl. [4] 35, 1007. — B. Das Natriumsalz entsteht aus 4-Benzolazo-naphthol-(1) in Alkohol beim Erwärmen mit $NaHSO_3$-Lösung (W., Ж. 43, 778; J. pr. [2] 84, 521). Das Natriumsalz bildet sich auch bei Einw. von $NaHSO_3$-Lösung auf 4-Benzolazo-naphthol-(1)-acetat sowie auf das Hydrochlorid des 4-Benzolazo-naphthylamins-(1) (W., Ж. 43, 779; J. pr. [2] 84, 522). — $NaC_{16}H_{13}O_4N_2S$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol) (W., Ж. 49, 596; C. 1923 III, 615; Bl. [4] 35, 1011). Abspaltung von schwefliger Säure in neutraler, alkalischer und saurer Lösung: W., Ж. 49, 598; C. 1923 III, 615; Bl. [4] 35, 1013. Liefert mit Kupfersulfat einen gelbgrünen zersetzlichen Niederschlag; mit Ferrichlorid entsteht ein voluminöser schmutziggrüner Niederschlag, der bald braun wird, mit Zinnchlorür ein gelbbrauner amorpher Niederschlag (W., Ж. 43, 779; J. pr. [2] 84, 522). Verhalten beim Erhitzen mit Ammoniak: W., Ж. 43, 784; J. pr. [2] 84, 526. — Bariumsalz. Gelber Niederschlag (W., Ж. 43, 779; J. pr. [2] 84, 522). — Quecksilbersalz. Gelbe Krystalle (W., Ж. 43, 779; J. pr. [2] 84, 522).

N·NH·C_6H_5 / C—CH / C=CH / HO O·SO_2H

Acenaphthenchinon-monophenylhydrazon $C_{18}H_{12}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N{:}C_{12}H_6{:}O$ (S. 172). B. Aus Acenaphthenchinon und Phenylhydrazin-hydrochlorid beim Erwärmen in Eisessig (Auwers, A. 378, 251). — Rote Krystalle (aus Alkohol oder Aceton), F: 178° (Au.); goldgelbe Blättchen, F: 177—178° (Cruto, G. 45 II, 330). — Ziemlich schwer löslich in Alkohol, Äther und Ligroin, ziemlich leicht in Eisessig (Cr.). — Wird durch siedende alkoholische Salzsäure nur langsam zersetzt (Cr.). Liefert bei der Alkalischmelze einen bordeauxroten Küpenfarbstoff (Kardos, D. R. P. 286098; C. 1915 II, 569; Frdl. 12, 494). — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit weinroter Farbe (Cr.).

Acenaphthenchinon-mono-methylphenylhydrazon $C_{19}H_{14}ON_2 = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot N{:}C_{12}H_6{:}O$. B. Aus Acenaphthenchinon und α-Methyl-phenylhydrazin beim Kochen in Methanol (Auwers, A. 378, 253). Aus Acenaphthenchinon-monophenylhydrazon beim Erwärmen mit Dimethylsulfat in wäßrig-methylalkoholischer Natronlauge (Cruto, G. 45 II, 331). — Rote Nadeln (aus Alkohol oder Aceton). F: 114° (Au., Cr.). Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Aceton, schwer in Ligroin und Petroläther (Au.). — Wird beim Kochen mit alkoh. Salzsäure leicht zersetzt (Cr.). — Löslich in Schwefelsäure und Salzsäure mit roter Farbe (Cr.).

4.5-Benzo-indandion-(1.3)-bis-phenylhydrazon, Bis-phenylhydrazon des „Naphthindandions" $C_{25}H_{20}N_4$, s. nebenstehende Formel. B. Aus 1.3-Dioxo-4.5-benzo-hydrinden (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 391) und Phenylhydrazin in Alkohol (Noto, G. 45 II, 128). — Orangegelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 220° (Zers.). Schwer löslich in Alkohol, sehr schwer löslich in Benzol, unlöslich in Wasser.

C(:N·NH·C_6H_5) / CH_2 / C(:N·NH·C_6H_5)

Benzil-monophenylhydrazon $C_{20}H_{16}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N{:}C(C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$ (S. 173). B. Aus ms-Formyl-desoxybenzoin beim Behandeln mit Benzoldiazoniumchlorid in verd. Alkohol bei Gegenwart von Natriumacetat (Wislicenus, Ruthing, A. 379, 258).

Benzil-bis-phenylhydrazon, Benzil-phenylosazon, Benzilosazon $C_{26}H_{22}N_4$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot N:C(C_6H_5)\cdot C(C_6H_5):N\cdot NH\cdot C_6H_5$.

anti-Benzilosazon, β-Benzilosazon $C_{26}H_{22}N_4$ = $\begin{matrix} C_6H_5\cdot C & — & C\cdot C_6H_5 \\ \| & & \| \\ C_6H_5\cdot NH\cdot N & & N\cdot NH\cdot C_6H_5 \end{matrix}$ *(S. 174)*. *B.* Durch Kochen von 2.3-Diphenyl-1.4-dibenzal-tetrazan (Syst. No. 2244) mit alkoh. Salzsäure (CIUSA, TOSCHI, *R. A. L.* [5] **22** II, 490; C., Privatmitteilung).

4.4'-Dichlor-benzil-monophenylhydrazon $C_{20}H_{14}ON_2Cl_2$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot N:C(C_6H_4Cl)\cdot CO\cdot C_6H_4Cl$. Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 178° (KENNER, WITHAM, *Soc.* **97**, 1967).

4.4'-Dibrom-benzil-monophenylhydrazon $C_{20}H_{14}ON_2Br_2$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot N:C(C_6H_4Br)\cdot CO\cdot C_6H_4Br$. Gelbe Prismen (aus Essigester). F: 189° (BILTZ, *B.* **43**, 1816). Leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln außer in Ligroin.

Benzil-bis-methylphenylhydrazon, Benzil-methylphenylosazon $C_{28}H_{26}N_4$ = $[C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot N:C(C_6H_5)-]_2$ *(S. 175)*. *B.* Aus Benzil und α-Methyl-phenylhydrazin beim Kochen in Eisessig (PADOA, SANTI, *R. A. L.* [5] **21** II, 194; P., *G.* **44** II, 557). — F: 183°.

Benzil-bis-diphenylhydrazon $C_{38}H_{30}N_4$ = $[(C_6H_5)_2N\cdot N:C(C_6H_5)-]_2$. *B.* Neben Benzil-monodiphenylhydrazon beim Kochen von Benzil mit überschüssigem N.N-Diphenylhydrazin in Eisessig (PADOA, SANTI, *R. A. L.* [5] **21** II, 195; P., *G.* **44** II, 558). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol + Benzol). F: 203°.

Diphenyl-dialdehyd-(2.2')-bis-phenylhydrazon $C_{26}H_{22}N_4$ = $[C_6H_5\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_4-]_2$. Hellgelbe Prismen mit 1 C_2H_6O (aus Alkohol). Färbt sich am Licht hellrot (KENNER, TURNER, *Soc.* **99**, 2113).

Phenyl-benzyl-glyoxal-bis-phenylhydrazon $C_{27}H_{24}N_4$ = $C_6H_5\cdot C(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot C(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. Hellgelbe Prismen (aus Alkohol). F: 131° (JÖRLANDER, *B.* **50**, 417). Ziemlich schwer löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Eisessig, leicht in Äther und Benzol.

Anthrachinon-monophenylhydrazon bezw. **ms-Benzolazo-anthranol** $C_{20}H_{14}ON_2$ = $C_6H_4<\begin{matrix}C(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)\\CO\end{matrix}>C_6H_4$ bezw. $C_6H_4\left\{\begin{matrix}C(N:N\cdot C_6H_5)\\C(OH)\end{matrix}\right\}C_6H_4$ *(S. 175)*. Zur Konstitution vgl. K. H. MEYER, ZAHN, *A.* **396**, 152; CHARRIER, *G.* **45** I, 502. — *B.* Zur Bildung aus 10.10-Dibrom-anthron-(9) und Phenylhydrazin nach KAUFLER, SUCHANNEK (*B.* **40**, 523) vgl. M., Z., *A.* **396**, 159. Aus 10-Brom-anthron-(9) und Phenylhydrazin (M., Z., *A.* **396**, 159). — Rote Krystalle (aus Benzin). F: 182—183° (M., Z., *A.* **396**, 159; CH., *G.* **45** I, 510). Löst sich in Äther, Benzol, Benzin und Chloroform mit gelber, in Eisessig, Alkohol und Dimethylanilin mit orangeroter, in Ameisensäure mit dunkelroter, in alkoh. Alkali sowie in Piperidin mit tiefblauer, in dicken Schichten roter Farbe (M., Z., *A.* **396**, 159). Absorptionsspektrum in Alkohol und in alkoh. Kalilauge: SIRCAR, *Soc.* **109**, 768, 770. — Liefert beim Behandeln mit Salpetersäure (D: 1,48) in Äther Anthrachinon und Benzoldiazoniumnitrat; wird die Reaktion mit wenig Anthrachinon-monophenylhydrazon unter guter Kühlung ausgeführt, so entstehen Anthrachinon und Phenylhydrazin; bei der Einw. von Salpetersäure auf Anthrachinon-monophenylhydrazon bildet sich stets als Nebenprodukt eine unbeständige starke Base, die nicht mit Benzaldehyd reagiert (CH., *G.* **45** I, 510). Reduktion mit Zinkstaub und Alkohol: M., SANDER, *A.* **396**, 144. Anthrachinon-mono-phenylhydrazon liefert bei Einw. von Brom in Chloroform oder Benzol 10.10-Dibrom-anthron-(9) sowie ein gelbes Produkt vom Schmelzpunkt 94° (M., Z., *A.* **396**, 160). Bei tagelanger Einw. von viel konz. Schwefelsäure (D: 1,80—1,84) entstehen Anthrachinon, Phenylhydrazin sowie Krystalle vom Schmelzpunkt 281—282° (Zers.); bei kurzer Einw. von wenig Schwefelsäure (D: 1,84) konnten orangegelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 221—222° (Zers.) (löslich in Alkalien mit blauer, in konz. Schwefelsäure mit weinroter Farbe) isoliert werden (CH., *G.* **46** I, 361). Anthrachinon-monophenylhydrazon liefert beim Behandeln mit Benzoylchlorid und überschüssiger verdünnter Natronlauge in Aceton 10-Benzolazo-anthranol-(9)-benzoat (M., Z., *A.* **396**, 160).

Anthrachinon-mono-methyl-phenylhydrazon $C_{21}H_{16}ON_2$ = $C_6H_4<\begin{matrix}C[:N\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_5]\\CO\end{matrix}>C_6H_4$. *B.* Aus 10.10-Dibrom-anthron-(9) beim Erwärmen mit α-Methyl-phenylhydrazin in Alkohol (K. H. MEYER, ZAHN, *A.* **396**, 164). Aus Anthrachinon-monophenylhydrazon beim Behandeln mit Dimethylsulfat und Natronlauge in Aceton (M., Z.). — Rote Krystalle (aus Alkohol). F: 147—148°; leicht löslich in Chloroform und Benzol, mäßig löslich in Alkohol, Eisessig und Aceton, schwer in Benzin und Äther; die Lösungen sind rot (M., Z.). — Zerfällt in Anthrachinon und α-Methyl-phenylhydrazin beim Kochen mit verd. Essigsäure oder mit alkoh. Salzsäure (M., Z.), beim Aufbewahren mit konz. Schwefelsäure (CHARRIER, *G.* **46** I, 365) sowie beim Behandeln mit überschüssiger Salpetersäure (D: 1,48) in Äther bei Zimmertemperatur (CH., *G.* **45** I, 513); bei Einw. von überschüssiger Salpetersäure in Äther unter starker Kühlung erhält man Anthrachinon-mono-[methyl-4?-nitro-phenylhydrazon] (CH., *G.* **45** I, 514). Anthrachinon-mono-methyl-

phenylhydrazon liefert bei Einw. von Bromwasserstoff und Zinnchlorid dunkelviolette Produkte (M., Z.). — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit tief dunkelgrüner Farbe (M., Z.).

x.x.x - Tribrom - retenchinon - monophenylhydrazon $C_{24}H_{19}ON_2Br_3$ = $C_{16}H_{13}Br_3\langle{}^{CO}_{C:N\cdot NH\cdot C_6H_5}$. Vgl. hierzu Benzolazo-x.x.x-tribrom-oxy-reten, Syst. No. 2121.

x.x.x - Tribrom - retenchinon - mono - diphenylhydrazon $C_{30}H_{23}ON_2Br_3$ = $C_{16}H_{13}Br_3\langle{}^{CO}_{C:N\cdot N(C_6H_5)_2}$. Dunkelrote Nadeln. F: 260—265° (Heiduschka, Scheller, *Ar.* **248**, 96). Sehr leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, leicht in Benzol und Eisessig, schwer in Alkohol und Äther.

Bis - hydrindon - (1) - spiran - (2.2′) - bis - phenylhydrazon $C_{29}H_{24}N_4$ = $C_6H_4\langle{}^{CH_2}_{C(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)}\rangle C\langle{}^{CH_2}_{C(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)}\rangle C_6H_4$. *B.* Aus Bis-hydrindon-(1)-spiran-(2.2′) (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 434) (Leuchs, Radulescu, *B.* **45**, 196). — Prismen (aus Alkohol oder Benzol). F: 200—201° (Zers.). Leicht löslich in Aceton, ziemlich leicht in Chloroform, schwer in heißem Alkohol. — Löst sich in konz. Salzsäure mit gelber Farbe unter Zersetzung.

Monophenylhydrazon des 9.10 - Diacetyl - phenanthrens $C_{24}H_{20}ON_2$ = $\begin{matrix}C_6H_4\cdot C\cdot C(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot CH_3\\ C_6H_4\cdot C\cdot CO\cdot CH_3\end{matrix}$. *B.* Aus 9.10-Diacetyl-phenanthren beim Erwärmen mit Phenylhydrazin in Alkohol auf dem Wasserbad (Willgerodt, Albert, *J. pr.* [2] **84**, 390). — F: 189°.

Bis - phenylhydrazon des 9.10 - Diacetyl - phenanthrens $C_{30}H_{26}N_4$ = $\begin{matrix}C_6H_4\cdot C\cdot C(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot CH_3\\ C_6H_4\cdot C\cdot C(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot CH_3\end{matrix}$. *B.* Aus 9.10-Diacetyl-phenanthren beim Erhitzen mit überschüssigem Phenylhydrazin in Eisessig auf dem Wasserbad (Willgerodt, Albert, *J. pr.* [2] **84**, 390). — Gelbe Nadeln. F: 238°.

Aceanthrenchinon - monophenylhydrazon $C_{22}H_{14}ON_2$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot N:C_{16}H_8:O$. Orangefarbene Nadeln (aus Benzol). F: 203° (Liebermann, Kardos, *B.* **47**, 1206 Anm. 1).

Monophenylhydrazon des 4 - Nitro - 1.2 - dibenzoyl - cyclopentadiens - (2.5) $C_{25}H_{19}O_3N_3$ = $O_2N\cdot HC\langle{}^{CH=C\cdot CO\cdot C_6H_5}_{CH=C\cdot C(C_6H_5):N\cdot NH\cdot C_6H_5}$. *B.* Aus 4-Nitro-1.2-dibenzoyl-cyclopentadien-(2.5) und Phenylhydrazinhydrochlorid in verd. Natronlauge (Hale, Thorp, *Am. Soc.* **35**, 73). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol durch Fällen mit Natriumchlorid-Lösung). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroin und Eisessig, löslich in Äther, leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. — Liefert beim Erwärmen für sich oder in Lösungsmitteln die Verbindung $O_2N\cdot C\langle{}^{CH\cdot C:C(C_6H_5)\cdot N\cdot C_6H_5}_{CH:C\cdot C(C_6H_5):N}$ (Syst. No. 3491) (H. Th.; vgl. dazu H., *Am. Soc.* **38**, 2544).

Monophenylhydrazon des 1.2 - Di - p - toluyl - benzols $C_{28}H_{24}ON_2$ = $CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot C(C_6H_4\cdot CH_3):N\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 1.2-Di-p-toluyl-benzol und überschüssigem Phenylhydrazinacetat in siedendem Alkohol (Guyot, Valette, *A. ch.* [8] **23**, 390). — Gelbe Prismen (aus Benzol + Alkohol). F: 171°. Leicht löslich in Benzol, sehr schwer in Alkohol und Äther.

α - Diphenyltruxon - monophenylhydrazon $C_{36}H_{26}ON_2$ = $\begin{matrix}C_6H_4\cdot C(C_6H_5)\cdot CH\text{———}C:N\cdot NH\cdot C_6H_5\\ CO\text{—}CH\text{———}C(C_6H_5)\cdot C_6H_4\end{matrix}$. *B.* Aus α-Diphenyltruxon (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 459) und Phenylhydrazin in Eisessig auf dem Wasserbad (Stoermer, Foerster, *B.* **52**, 1269). — Gelbliche Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 153—154°. Leicht löslich in Benzol und Äther, schwerer in Alkohol.

γ - Diphenyltruxon - monophenylhydrazon $C_{36}H_{26}ON_2$ = $\begin{matrix}C_6H_4\cdot C(C_6H_5)\cdot CH\text{———}C:N\cdot NH\cdot C_6H_5\\ CO\text{—}CH\text{———}C(C_6H_5)\cdot C_6H_4\end{matrix}$. *B.* Aus γ-Diphenyltruxon (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 459) und Phenylhydrazin in Eisessig auf dem Wasserbad (Stoermer, Foerster, *B.* **52**, 1269). — Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 128—129°.

Kupplungsprodukte aus Phenylhydrazin und acyclischen sowie isocyclischen Trioxo-Verbindungen.

Monophenylhydrazon des 3 - Brom - butanon - (2) - dials - (1.4) bezw. **Bromoxymaleindialdehyds** $C_{10}H_9O_2N_2Br = C_4H_3O_2Br{:}N\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Bromoxymaleindialdehyd (Ergw. Bd. I, S. 413) und Phenylhydrazinacetat in wäßr. Lösung (CHAVANNE, *C. r.* **153**, 188; *C.* **1911** II, 601). — Rote Prismen (aus Alkohol). F: 126—126,5° (Zers.).

Pentantrion-(2.3.4)-phenylhydrazon-(3), **β.δ-Dioxo-γ-phenylhydrazono-pentan** bezw. **γ-Benzolazo-β-oxy-δ-oxo-β-amylen**, **„Benzolazo-acetylaceton"** $C_{11}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot N{:}C(CO\cdot CH_3)_2$ bezw. $C_6H_5\cdot N{:}N\cdot C(CO\cdot CH_3){:}C(OH)\cdot CH_3$ *(S. 179)*. Zur Konstitution vgl. AUWERS, *A.* **378**, 251; BÜLOW, SPENGLER, *B.* **58**, 1375. — *B.* Zur Bildung aus Acetylaceton und Benzoldiazoniumchlorid vgl. AUWERS, *A.* **378**, 256. — Die Lösung in Methanol liefert beim Behandeln mit Benzoylchlorid und Natronlauge das 3-Benzoylphenylhydrazon des Pentantrions-(2.3.4); bei dieser Reaktion wurde einmal eine goldgelbe Verbindung $C_{18}H_{16}O_3N_2$ (F: 134°) erhalten (AU.).

β-Oxo-δ-imino-γ-phenylhydrazono-pentan bezw. **γ-Benzolazo-β-amino-δ-oxo-β-amylen**, **„Benzolazo-acetylacetonamin"** $C_{11}H_{13}ON_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot N{:}C(CO\cdot CH_3)\cdot C({:}NH)\cdot CH_3$ bezw. $C_6H_5\cdot N{:}N\cdot C(CO\cdot CH_3){:}C(NH_2)\cdot CH_3$. *B.* Aus Acetylacetonimid und Benzoldiazoniumchlorid in Wasser bei Gegenwart von Natriumacetat (BENARY, REITER, SOENDEROP, *B.* **50**, 88). — Gelbe Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 125°. Leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln außer Petroläther. — Liefert mit verd. Salzsäure bei Zimmertemperatur β.δ-Dioxo-γ-phenylhydrazono-pentan. Beim Kochen mit Phenylhydrazin in Alkohol entsteht β-Oxo-γ.δ-bis-phenylhydrazono-pentan; erwärmt man mit essigsaurem Phenylhydrazin zum Sieden oder erhitzt man mit freiem Phenylhydrazin auf 130°, so erhält man 1-Phenyl-4-benzolazo-3.5-dimethyl-pyrazol (Syst. No. 3784). — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit dunkelroter Farbe.

Pentantrion-(2.3.4)-bis-phenylhydrazon-(2.3), **β-Oxo-γ.δ-bis-phenylhydrazono-pentan** bezw. **γ-Benzolazo-β-oxo-δ-phenylhydrazono-pentan**, **„Benzolazo-acetylaceton-monophenylhydrazon"** $C_{17}H_{18}ON_4 = C_6H_5\cdot NH\cdot N{:}C(CH_3)\cdot C({:}N\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot CO\cdot CH_3$ bezw. $C_6H_5\cdot NH\cdot N{:}C(CH_3)\cdot CH(N{:}N\cdot C_6H_5)\cdot CO\cdot CH_3$ bezw. weitere desmotrope Formen. *B.* Aus β.δ-Dioxo-γ-phenylhydrazono-pentan oder aus β-Oxo-δ-imino-γ-phenylhydrazono-pentan beim Erwärmen mit Phenylhydrazin in Alkohol auf dem Wasserbad (BENARY, REITER, SOENDEROP, *B.* **50**, 89). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 185° (Zers.). Mäßig löslich in Chloroform, Eisessig und Essigester, schwer in Alkohol, Benzol und Aceton, kaum löslich in Petroläther und Wasser. — Liefert beim Erhitzen mit Phenylhydrazin auf 130° oder beim Kochen mit essigsaurem Phenylhydrazin 1-Phenyl-4-benzolazo-3.5-dimethyl-pyrazol (Syst. No. 3784).

1.1-Dimethyl-cyclohexantrion-(3.4.5)-phenylhydrazon-(4), **3.5-Dioxo-4-phenylhydrazono-1.1-dimethyl-cyclohexan** bezw. **4-Benzolazo-1.1-dimethyl-cyclohexen-(3)-ol-(3)-on-(5)** $C_{14}H_{16}O_2N_2 = (CH_3)_2C{<}{CH_2\cdot CO \atop CH_2\cdot CO}{>}C{:}N\cdot NH\cdot C_6H_5$ bezw. $(CH_3)_2C{<}{CH_2\cdot C(OH) \atop CH_2 \text{——} CO}{>}C\cdot N{:}N\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Dimethyldihydroresorcin (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 313) beim Behandeln mit Benzoldiazoniumchlorid in Sodalösung (LIFSCHITZ, *B.* **47**, 1404). — Schwefelgelbe Prismen (aus Alkohol). F: 146°. Leicht löslich in siedendem Alkohol, sehr schwer in Wasser. Absorptionsspektrum in Alkohol, in alkoh. Natriumäthylat-Lösung sowie in Alkohol + Pyridin: L. — Beim Behandeln mit Dimethylsulfat in Sodalösung sowie beim Erwärmen des Silbersalzes mit Methyljodid auf 80° erhält man 4-Benzolazo-3-methoxy-1.1-dimethyl-cyclohexen-(3)-on-(5) (Syst. No. 2137). — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe. — Ammoniumsalz. Gelb. — $NaC_{14}H_{15}O_2N_2$. Orangefarbene Nadeln. Die alkoh. Lösung ist tiefrot. — $KC_{14}H_{15}O_2N_2$. — $AgC_{14}H_{15}O_2N_2$. Dunkelroter Niederschlag. Unlöslich in Wasser und in organischen Lösungsmitteln. — Pyridinsalz. Gelbe Tafeln.

1.1-Dimethyl-cyclohexantrion-(3.4.5)-methylphenylhydrazon-(4), **3.5-Dioxo-4-methylphenylhydrazono-1.1-dimethyl-cyclohexan** $C_{15}H_{18}O_2N_2 = (CH_3)_2C{<}{CH_2\cdot CO \atop CH_2\cdot CO}{>}C{:}N\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Dibromdimethyldihydroresorcin (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 314) beim Behandeln mit α-Methyl-phenylhydrazin in Alkohol bei Gegenwart von Kaliumäthylat (LIFSCHITZ, *B.* **47**, 1406). — Blättchen (aus Benzol). F: 179°. Leicht löslich in heißem Alkohol, löslich in den übrigen organischen Mitteln.

1.1-Dimethyl-cyclohexantrion-(3.4.5)-tris-methylphenylhydrazon, **3.4.5-Tris-methylphenylhydrazono-1.1-dimethyl-cyclohexan** $C_{29}H_{34}N_6 = (CH_3)_2C{<}{CH_2\cdot C[{:}N\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_5] \atop CH_2\cdot C[{:}N\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_5]}{>}C{:}N\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Dibromdimethyldihydroresorcin (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 314) beim Behandeln mit α-Methyl-phenylhydrazin in Alkohol (LIFSCHITZ, *B.* **47**, 1406). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 224°.

1.1-Dimethyl-4-acetyl-cyclohexandion-(3.5)-monophenylhydrazon $C_{16}H_{20}O_2N_2$ = $(CH_3)_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot C(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)}{CH_2 - - - - CO}>CH\cdot CO\cdot CH_3$ oder $(CH_3)_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CO}{CH_2\cdot CO}>CH\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Neben anderen Produkten bei der Einw. von Phenylhydrazin in Alkohol auf 1.1-Dimethyl-4-acetyl-cyclohexandion-(3.5) (CROSSLEY, RENOUF, *Soc.* **101**, 1535). — Nadeln (aus kaltem Chloroform + Petroläther). F: 98° (Zers.). — Verhält sich bei der Titration mit Natronlauge in kaltem Alkohol gegen Phenolphthalein wie eine einbasische Säure. — Liefert beim Erhitzen über den Schmelzpunkt das Pyrazolderivat

$$\begin{matrix} H_2C\cdot CO\cdot C:C(CH_3) \\ (CH_3)_2C\cdot CH_2\cdot C=\!=\!=N \end{matrix}>N\cdot C_6H_5 \text{ oder } \begin{matrix} H_2C\cdot CO\cdot C\cdot C(CH_3) \\ (CH_3)_2C\cdot CH_2\cdot C\cdot N(C_6H_5) \end{matrix}>N \text{ (Syst. No. 3566).}$$

1.1.2-Trimethyl-4-acetyl-cyclohexandion-(3.5)-monophenylhydrazon $C_{17}H_{22}O_2N_2$ = $C_{11}H_{16}O_2:N\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 1.1.2-Trimethyl-4-acetyl-cyclohexandion-(3.5) beim Aufbewahren mit Phenylhydrazin in Alkohol (CROSSLEY, RENOUF, *Soc.* **101**, 1537). — Nadeln (aus kaltem Benzol + Petroläther). F: 118° (Zers.). — Verhalten bei der Titration mit Natronlauge: CR., R. Verwandelt sich beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in das entsprechende Pyrazolderivat $C_{17}H_{20}ON_2$ (Syst. No. 3566).

Methylphenyltriketon-monophenylhydrazon, α.γ-Dioxo-β-phenylhydrazono-α-phenyl-butan (Benzolazo-benzoylaceton) $C_{16}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot N:C(CO\cdot CH_3)\cdot CO\cdot C_6H_5$ bezw. desmotrope Formen *(S. 181)*. *B.* Aus dem Benzoldiazoäther der Enolform des Diacetyl-benzoyl-methans (Syst. No. 2193) beim Behandeln mit alkoh. Natronlauge oder mit äther. Salzsäure (AUWERS, *A.* **378**, 258). — F: 99°.

Trioxohydrinden-bis-phenylhydrazon $C_{21}H_{16}ON_4 = \begin{matrix} C_6H_4\cdot C:N\cdot NH\cdot C_6H_5 \\ CO - C:N\cdot NH\cdot C_6H_5 \end{matrix}$ oder $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)}{C(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)}>CO$. *B.* Aus Trioxohydrinden und Phenylhydrazin in Essigsäure (RUHEMANN, *Soc.* **97**, 1448). — Orangefarbene Nadeln (aus Alkohol). F: 207—208° (R.). Absorptionsspektrum in Alkohol: PURVIS, *Soc.* **99**, 1956. Löst sich in kalter konzentrierter Schwefelsäure mit brauner Farbe, die auf Zusatz einer Spur Kaliumdichromat in Blau umschlägt (R.).

Indandion-(1.3)-[aldehyd-(2)-phenylhydrazon], 2-Phenylhydrazonomethyl-indandion-(1.3) bezw. **1.3-Dioxo-2-phenylhydrazinomethylen-hydrinden** $C_{16}H_{12}O_2N_2$ = $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}>CH\cdot CH:N\cdot NH\cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}>C:CH\cdot NH\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus dem Natriumsalz des Indandion-(1.3)-aldehyds-(2) und Phenylhydrazin-hydrochlorid (WOLFF, *A.* **399**, 284). Beim Erwärmen der alkoh. Lösung des 2-Phenyliminomethyl-indandions-(1.3) (Ergw. Bd. XI/XII, S. 184) mit Phenylhydrazin (W.). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). Schmilzt, rasch erhitzt, bei 220° unter Zersetzung. Sehr schwer löslich in Äther und Benzol, leichter in Eisessig und Chloroform. — Liefert beim Behandeln mit Natronlauge ein braunrotes Salz.

4-Phenylhydrazon des 1-Methyl-5-phenyl-2-acetyl-cyclopenten-(5)-dions-(3.4) [1-Methyl-5-phenyl-2-äthylon-cyclopenten-(5)-dions-(3.4)] $C_{20}H_{18}O_2N_2$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot N:C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO - CH\cdot CO\cdot CH_3}{C(C_6H_5):C\cdot CH_3}$ *(S. 181)*. Absorptionsspektrum in Alkohol: PURVIS, *Soc.* **99**, 110.

Anthrachinon-[aldehyd-(2)-phenylhydrazon] $C_{21}H_{14}O_2N_2$ = $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}>C_6H_3\cdot CH:N\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Anthrachinonaldehyd-(2) und Phenylhydrazin in Essigsäure (ULLMANN, KLINGENBERG, *B.* **46**, 716, 719). — Rotviolette Nadeln (aus Eisessig). F: 242° (korr.). Sehr schwer löslich in heißem Ligroin, Äther und Alkohol, leicht in heißem Benzol, Toluol und Eisessig mit orangegelber Farbe, leicht löslich auch in kaltem Nitrobenzol, Pyridin und Anilin. — Gibt mit Natronlauge und Hydrosulfit eine rote Küpe, aus der Baumwolle in weinroten Tönen angefärbt wird. — Löst sich in konz. Schwefelsäure in der Kälte mit gelbgrüner Farbe; in der Wärme schlägt die Färbung nach Gelbrot um.

1-Chlor-anthrachinon-[aldehyd-(2)-phenylhydrazon] $C_{21}H_{13}O_2N_2Cl = C_6H_4(CO)_2C_6H_2Cl\cdot CH:N\cdot NH\cdot C_6H_5$. Rotviolette Nadeln (aus Nitrobenzol). F: 269° (korr.; Zers.) (ULLMANN, BINCER, *B.* **49**, 745). Unlöslich in Äther, fast unlöslich in Alkohol, sehr schwer löslich in Benzol und Eisessig, leichter in heißem Nitrobenzol mit roter Farbe.

3 - Chlor - anthrachinon - [aldehyd - (2) - phenylhydrazon] $C_{21}H_{13}O_2N_2Cl$ = $C_6H_4(CO)_2C_6H_2Cl\cdot CH:N\cdot NH\cdot C_6H_5$. Roter Niederschlag. F: 265—267° (ULLMANN, DAS-GUPTA, *B.* **47**, 559). Sehr schwer löslich in heißem Benzol, Alkohol und Eisessig, leicht in kaltem Pyridin mit roter Farbe.

5 - Nitro - anthrachinon - [aldehyd - (2) - phenylhydrazon] $C_{21}H_{13}O_4N_3$ = $O_2N\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot CH:N\cdot NH\cdot C_6H_5$. Dunkelviolette Nadeln. F: 312° (ECKERT, *M.* **35**, 292). Löslich in konz. Schwefelsäure mit brauner Farbe; beim Erwärmen wird die Lösung hellgelb.

4.10-Oxalyl-anthron-(9)-monophenylhydrazon $C_{22}H_{14}O_2N_2$ = $C_{16}H_8O_2:N\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4.10-Oxalyl-anthron-(9) (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 483) beim Kochen mit Phenylhydrazin in Alkohol (LIEBERMANN, KARDOS, *B.* **47**, 1206). — Orangerote Nadeln (aus Alkohol). F: gegen 244° (Zers.). — Löst sich in verd. Alkalien mit rotbrauner, in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe.

Kupplungsprodukte aus Phenylhydrazin und acyclischen sowie isocyclischen Oxy-oxo-Verbindungen mit 2 Sauerstoffatomen.

Oxyaceton-phenylhydrazon, Acetol-phenylhydrazon $C_9H_{12}ON_2$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot N:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot OH$ *(S. 185)*. F: 103° (HILDESHEIMER, *B.* **43**, 2804).

[1-Chlor-naphthyl-(2)-mercapto]-aceton-phenylhydrazon $C_{19}H_{17}N_2ClS$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot N:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot S\cdot C_{10}H_6Cl$. Blättchen. F: 202° (ZINCKE, EISMAYER, *B.* **51**, 767).

2-Methyl-butanol-(2)-on-(3)-phenylhydrazon, Trimethylketol-phenylhydrazon $C_{11}H_{16}ON_2$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot N:C(CH_3)\cdot C(OH)(CH_3)_2$. Krystalle (aus Chloroform + Petroläther). F: 83—85° (FAWORSKI, Ж. **44**, 1361; *C.* **1913** I, 1007). Zersetzt sich beim Aufbewahren.

2-Methyl-butanol-(2)-on-(3)-methylphenylhydrazon, Trimethylketol-methylphenylhydrazon $C_{12}H_{18}ON_2$ = $C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot N:C(CH_3)\cdot C(OH)(CH_3)_2$. *B.* Aus Diacetyl-mono-methylphenylhydrazon bei Einw. von Methylmagnesiumjodid in Äther (DIELS, JOHLIN, *B.* **44**, 405). — Gelbes Öl. Kp_{12}: 144—145° (korr.). D^{20}: 1,0179. — Liefert beim Kochen mit Benzaldehyd und Wasser Trimethylketol.

3-Methyl-pentanol-(3)-on-(2)-methylphenylhydrazon, Methyl-äthyl-acetyl-carbinol-methylphenylhydrazon $C_{13}H_{20}ON_2$ = $C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot N:C(CH_3)\cdot C(OH)(CH_3)\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Diacetyl-mono-methylphenylhydrazon bei Einw. von Äthylmagnesiumjodid in Äther (DIELS, JOHLIN, *B.* **44**, 406). — Gelbes Öl. Kp_{12}: 158—159° (korr.). D^{13}: 1,0146. — Liefert beim Kochen mit Benzaldehyd und Wasser Methyl-äthyl-acetyl-carbinol.

Heptanol-(6)-on-(3)-phenylhydrazon, Äthyl-[γ-oxy-butyl]-keton-phenylhydrazon $C_{13}H_{20}ON_2$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot N:C(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_3$. *B.* Aus Äthyl-[γ-oxy-butyl]-keton und Phenylhydrazin in Essigsäure (WOHLGEMUTH, *C. r.* **159**, 82; *A. ch.* [9] **2**, 442). — Öl.

Cyclopentanol-(2)-on-(1)-phenylhydrazon $C_{11}H_{14}ON_2$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot N:C\langle{}^{CH(OH)\cdot CH_2}_{CH_2 — CH_2}$. Gelbliche Nadeln (aus Benzol). F: 142—143° (GODCHOT, TABOURY, *C. r.* **156**, 333; *Bl.* [4] **13**, 547). Schwer löslich in kaltem Benzol.

Phenylhydrazon des 2(oder 3)-Acetoxy-1-methyl-cyclopenten-(1 oder 3)-ons-(3 oder 2) $C_{14}H_{16}O_2N_2$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot N:C\cdot C(O\cdot CO\cdot CH_3)$ (Ring: H_2C — CH_2 —$C\cdot CH_3$ (Doppelbindung zu $C(O\cdot CO\cdot CH_3)$)) oder $CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C\cdot C(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)$ (Ring: HC (Doppelbindung zu C) — CH_2 — $CH\cdot CH_3$). *B.* Aus 2(oder 3)-Acetoxy-1-methyl-cyclopenten-(1 oder 3)-on-(3 oder 2) (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 508) beim Behandeln mit 1 Mol Phenylhydrazin in kalter Essigsäure (MEYERFELD, *Ch. Z.* **36**, 550). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 170°.

Salicylal-phenylhydrazin, Salicylaldehyd-phenylhydrazon $C_{13}H_{12}ON_2$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$ *(S. 188)*. Liefert bei Einw. von 1 Mol Benzoylchlorid in Pyridin Benzoylsalicylaldehyd-phenylhydrazon (AUWERS, SONNENSTUHL, *B.* **37**, 3938); mit 2 Mol Benzoylchlorid in Pyridin und Äther entsteht Benzoylsalicylaldehyd-benzoylphenylhydrazon (LOCKEMANN, LUCIUS, *B.* **46**, 1018); letztere Verbindung wird stets neben unverändertem Salicylaldehyd-phenylhydrazon bei Einw. von Benzoylchlorid in Natronlauge erhalten (Lo., Lu.). Salicylaldehyd-phenylhydrazin liefert beim Behandeln mit Semicarbazidhydrochlorid in verd. Alkohol Salicylaldehyd-semicarbazon (KNÖPFER, *M.* **31**, 92).

2-[Anthrachinonyl-(1)-oxy]-benzaldehyd-phenylhydrazon $C_{27}H_{18}O_3N_2$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_4$. Rotbraune Nadeln. F: 229° (ULLMANN, ÜRMÉNYI,

B. **45**, 2262). Unlöslich in Ligroin, Alkohol und Äther, löslich in heißem Eisessig mit gelber Farbe, leicht löslich in heißem Benzol, in Nitrobenzol, Anilin und Pyridin in der Kälte.

5-Brom-salicylaldehyd-phenylhydrazon $C_{13}H_{11}ON_2Br = C_6H_5\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_3Br\cdot OH$ *(S. 189)*. Wird unter der Einw. von Licht rötlich (TORREY, BREWSTER, *Am. Soc.* **35**, 443).

5-Nitro-2-äthoxy-benzaldehyd-phenylhydrazon, 5-Nitro-salicylaldehyd-äthyläther-phenylhydrazon $C_{15}H_{15}O_3N_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot O\cdot C_2H_5$. Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 203—204° (GATTERMANN, *A.* **393**, 225).

4-Nitro-2-formyl-phenoxyessigsäure-phenylhydrazon, 5-Nitro-salicylaldehyd-O-essigsäure-phenylhydrazon $C_{15}H_{13}O_5N_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2H$. Bräunlich-orangefarbene Krystalle (aus 85%igem Alkohol). Zersetzt sich bei 222° (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **39**, 2213). Sehr schwer löslich in Benzol, Chloroform und heißem Eisessig, leichter in Aceton und Essigester. — Liefert ein orangerotes schwerlösliches Natriumsalz. — Löst sich in Schwefelsäure mit orangeroter Farbe.

2-Mercapto-benzaldehyd-phenylhydrazon $C_{13}H_{12}N_2S = C_6H_5\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot SH$. Krystalle (aus Alkohol oder Eisessig). Schmilzt unscharf bei 127—129° (FRIEDLÄNDER, LENK, *B.* **45**, 2087).

Salicylal - methylphenylhydrazin, Salicylaldehyd - methylphenylhydrazon $C_{14}H_{14}ON_2 = C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$ *(S. 191)*. Gelbliche Blättchen (aus Alkohol). F: 74° (GRAZIANI, BOVINI, *R. A. L.* [5] **22** II, 38; *G.* **43** II, 685).

Salicylal - diphenylhydrazin, Salicylaldehyd - diphenylhydrazon $C_{19}H_{16}ON_2 = (C_6H_5)_2N\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$ *(S. 191)*. F: 139—140° (GRAZIANI, BOVINI, *R. A. L.* [5] **22** I, 796; *G.* **43** II, 681).

4 - Oxy - benzaldehyd - phenylhydrazon $C_{13}H_{12}ON_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$ *(S. 192)*. Liefert beim Behandeln mit Semicarbazidhydrochlorid in Alkohol 4-Oxy-benzaldehyd-semicarbazon (KNÖPFER, *M.* **31**, 93).

Anisal - phenylhydrazin, Anisaldehyd - phenylhydrazon $C_{14}H_{14}ON_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$ *(S. 192)*. Absorptionsspektrum in Alkohol: STOBBE, NOWAK, *B.* **46**, 2893. — Liefert bei Einw. von Sauerstoff auf die Lösung in Benzol Anisaldehyd-phenylhydrazon-peroxyd (s. u.) (BUSCH, DIETZ, *B.* **47**, 3287). Bei Belichtung einer Lösung von Anisaldehyd-phenylhydrazon in Alkohol bei Gegenwart von Luft entsteht 2.3-Diphenyl-1.4-dianisal-tetrazan (Syst. No. 2244) (ST., N., *B.* **46**, 2891). Beim Behandeln von Anisaldehyd-phenylhydrazon mit Semicarbazid in Alkohol erhält man Anisaldehydsemicarbazon (KNÖPFER, *M.* **31**, 94). — Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol $C_{14}H_{14}ON_2 + C_6H_3O_6N_3$. Braunrote Nadeln. F: 113° (CIUSA, VECCHIOTTI, *R. A. L.* [5] **20** II, 382; *G.* **42** I, 562).

Anisaldehyd-phenylhydrazon-peroxyd $C_{14}H_{14}O_3N_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH{<}_{O_2}{>}N\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Bei Einw. von Sauerstoff auf eine Lösung von Anisaldehyd-phenylhydrazon in Benzol (BUSCH, DIETZ, *B.* **47**, 3287). — Gelbe Nadeln (aus Benzol + Petroläther). Zersetzt sich bei 83—84°. Sehr leicht löslich in Äther, löslich in Alkohol und Benzol, schwer löslich in Petroläther. — Färbt sich am Licht braun und zersetzt sich dann.

4-[Carbomethoxy-oxy]-benzaldehyd-phenylhydrazon $C_{15}H_{14}O_3N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO_2\cdot CH_3$. Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt, ziemlich schnell erhitzt, bei 157° bis 158°; zersetzt sich bei langsamem Erhitzen schon unterhalb dieser Temperatur unter Braunfärbung (ROSENMUND, *B.* **51**, 593).

4-Mercapto-benzaldehyd-phenylhydrazon $C_{13}H_{12}N_2S = C_6H_5\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot SH$. F: 137° (FRIEDLÄNDER, LENK, *B.* **45**, 2089). Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Äther.

4 - Methylmercapto - benzaldehyd - phenylhydrazon, Thioanisaldehyd - phenylhydrazon $C_{14}H_{14}N_2S = C_6H_5\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot S\cdot CH_3$. Blättchen (aus Alkohol). F: 136° (GATTERMANN, *A.* **393**, 226), 138° (FRIEDLÄNDER, LENK, *B.* **45**, 2089). Löslich in Benzol, Äther, Alkohol und Eisessig (FR., L.).

Diphenyldisulfid-dialdehyd-(4.4')-bis-phenylhydrazon $C_{26}H_{22}N_4S_2 = [C_6H_5\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot S-]_2$. Krystalle (aus Eisessig oder Alkohol). F: 198° (FRIEDLÄNDER, LENK, *B.* **45**, 2089).

Anisal-methylphenylhydrazin, Anisaldehyd-methylphenylhydrazon $C_{15}H_{16}ON_2 = C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$ *(S. 194)*. Nadeln (aus Alkohol). F: 115° (GRAZIANI, BOVINI, *R. A. L.* [5] **22** II, 37; *G.* **43** II, 684).

Anisal-diphenylhydrazin, Anisaldehyd-diphenylhydrazon $C_{20}H_{18}ON_2 = (C_6H_5)_2N\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Anisaldehyd und N.N-Diphenyl-hydrazin-hydrochlorid bei Gegenwart von Natriumacetat (GRAZIANI, BOVINI, *R. A. L.* [5] **22** I, 795; *G.* **43** II, 680). — Krystalle (aus Alkohol). F: 76°. Schwer löslich in heißem Alkohol.

2-Oxy-acetophenon-phenylhydrazon $C_{14}H_{14}ON_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot N:C(CH_3)\cdot C_6H_4\cdot OH$ *(S. 194)*. F: 108—108,5° (korr.) (Bogert, Marcus, *Am. Soc.* **41**, 97), 109—110° (Torrey, Brewster, *Am. Soc.* **35**, 441). Löst sich nach Tahara (*B.* **25**, 1309) und To., Br. leicht, nach Anschütz, Scholl (*A.* **379**, 337) schwer in Natronlauge.

2-Methoxy-acetophenon-phenylhydrazon $C_{15}H_{16}ON_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot N:C(CH_3)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$ *(S. 194)*. Bräunt sich beim Aufbewahren an der Luft (Wahl, Silberzweig, *Bl.* [4] **11**, 68).

ω - Phenylsulfon - acetophenon - phenylhydrazon $C_{20}H_{18}O_2N_2S = C_6H_5\cdot NH\cdot N:C(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot C_6H_5$. Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 170° (Tröger, Beck, *J. pr.* [2] **87**, 296). Unlöslich in Wasser.

ω-α-Naphthylsulfon-acetophenon-phenylhydrazon $C_{24}H_{20}O_2N_2S = C_6H_5\cdot NH\cdot N:C(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot C_{10}H_7$. Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 191—192° (unter Bräunung) (Tröger, Beck, *J. pr.* [2] **87**, 298).

ω-[2-Methoxy-phenylsulfon]-acetophenon-phenylhydrazon $C_{21}H_{20}O_3N_2S = C_6H_5\cdot NH\cdot N:C(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. Gelbe Prismen. F: 167,5° (Tröger, Beck, *J. pr.* [2] **87**, 299).

Diphenacylsulfid - monophenylhydrazon $C_{22}H_{20}ON_2S = C_6H_5\cdot NH\cdot N:C(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot S\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5$. Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 126° (Fromm, Flaschen, *A.* **394**, 310).

Diphenacylsulfoxyd - monophenylhydrazon $C_{22}H_{20}O_2N_2S = C_6H_5\cdot NH\cdot N:C(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot SO\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Diphenacylsulfoxyd beim Aufbewahren mit Phenylhydrazin in alkoh. Lösung (Fromm, Schömer, *A.* **399**, 355). — F: 186°.

Diphenacylsulfon-monophenylhydrazon $C_{22}H_{20}O_3N_2S = C_6H_5\cdot NH\cdot N:C(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5$. Zur Konfiguration vgl. Fromm, Flaschen, *A.* **394**, 318. — *B.* Beim Kochen von 1 Mol Diphenacylsulfon mit 1 Mol Phenylhydrazin in Eisessig (Fr., Fl., *A.* **394**, 316). Aus dem bei 187° schmelzenden Anhydrid eines Diphenacylsulfon-monophenylhydrazons (s. u.) beim Umlösen aus Eisessig (Fr., Fl.). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 193°. — Liefert beim Kochen mit Phenylhydrazin in Eisessig Diphenacylsulfon-bis-phenylhydrazon vom Schmelzpunkt 148°.

Das Anhydrid eines Diphenacylsulfon-monophenylhydrazons $C_{22}H_{18}O_2N_2S$ = $C_6H_5\cdot C\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot CH:C\cdot C_6H_5$ / N——$N\cdot C_6H_5$ oder $C_6H_5\cdot C\cdot CH:SO\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5$ / N——$N\cdot C_6H_5$ wurde erhalten beim Kochen von 1 Mol Diphenacylsulfon mit 1 Mol Phenylhydrazin in Alkohol (Fromm, Flaschen, *A.* **394**, 316). Aus Diphenacylsulfon-bis-phenylhydrazon vom Schmelzpunkt 170° beim Kochen mit Eisessig (Fr., Fl.). — Krystalle (aus Alkohol). F: 187°. — Liefert beim Umlösen aus Eisessig Diphenacylsulfon-monophenylhydrazon. Beim Kochen mit Phenylhydrazin in Eisessig entsteht Diphenacylsulfon-bis-phenylhydrazon vom Schmelzpunkt 148°.

Diphenacylsulfid-bis-phenylhydrazon $C_{28}H_{26}N_4S = [C_6H_5\cdot NH\cdot N:C(C_6H_5)\cdot CH_2]_2S$ *(S. 194)*. Vgl. dazu auch Fromm, Flaschen, *A.* **394**, 310.

Diphenacylsulfon - bis - phenylhydrazon $C_{28}H_{26}O_2N_4S = [C_6H_5\cdot NH\cdot N:C(C_6H_5)\cdot CH_2]_2SO_2$.

a) Form vom Schmelzpunkt 148°. Zur Konfiguration vgl. Fromm, Flaschen, *A.* **394**, 318. — *B.* Aus Diphenacylsulfon beim Kochen mit 2 Mol Phenylhydrazin in Eisessig (Fr., Fl., *A.* **394**, 313). Aus der bei 160° schmelzenden Form (s. u.) beim Umlösen aus Eisessig, aus der bei 170° schmelzenden Form (s. u.) beim Umlösen aus alkoh. Alkali (Fr., Fl.). Entsteht beim Kochen einer Eisessig-Lösung von Diphenacylsulfon-monophenylhydrazon oder Diphenacylsulfon-monophenylhydrazon-anhydrid (F: 187°) mit Phenylhydrazin (Fr., Fl.). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 148°. — Liefert beim Umlösen aus Alkohol sowie beim Lösen in Benzol und Fällen mit Petroläther Diphenacylsulfon-bis-phenylhydrazon vom Schmelzpunkt 160°.

b) Form vom Schmelzpunkt 160°. Zur Konfiguration vgl. Fromm, Flaschen, *A.* **394**, 318. — *B.* Aus Diphenacylsulfon und Phenylhydrazin in Alkohol bei Gegenwart von wenig Natronlauge (Fr., Fl., *A.* **394**, 314). Aus der bei 148° schmelzenden Form beim Umlösen aus Alkohol oder beim Lösen in Benzol und Fällen mit Petroläther (Fr., Fl.). — Krystalle (aus Benzol + Petroläther); hellgelbe Nadeln mit 1 C_2H_6O (aus Alkohol). F: 160°. — Geht beim Umlösen aus Eisessig in die bei 148° schmelzende Form über.

c) Form vom Schmelzpunkt 170°. Zur Konfiguration vgl. Fromm, Flaschen, *A.* **394**, 318. — *B.* Aus Diphenacylsulfon beim Erhitzen mit Phenylhydrazin in Alkohol (Fr., Fl., *A.* **394**, 315). — Gelbliche Nadeln mit 1 Mol Krystallalkohol, der bei 120° entweicht. F: 170°. — Geht beim Umlösen aus Alkohol in Gegenwart von Alkali in die bei 148° schmelzende Form über. Beim Kochen mit Eisessig entsteht das bei 187° schmelzende Anhydrid eines Diphenacylsulfon-monophenylhydrazons (s. o.).

4-Methoxy-phenylacetaldehyd-phenylhydrazon $C_{15}H_{16}ON_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot N:CH\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. Hellgelbe Blättchen (aus absol. Alkohol). F: 95° (HARRIES, ADAM, *B.* **49**, 1033).

6-Oxy-2-methyl-benzaldehyd-phenylhydrazon $C_{14}H_{14}ON_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot OH$ *(S. 195).* F: 172° (ANSELMINO, *B.* **50**, 395).

x-Brom-6-oxy-3-methyl-benzaldehyd-phenylhydrazon $C_{14}H_{13}ON_2Br = C_6H_5\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_2Br(CH_3)\cdot OH$. Schmutziggelbe Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 140—141° (ADAMS, *Am. Soc.* **41**, 269). Löslich in heißen Alkalien.

2-Oxy-4-methyl-benzaldehyd-phenylhydrazon $C_{14}H_{11}ON_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot OH$ *(S. 196).* F: 161° (ANSELMINO, *B.* **50**, 395).

5-Nitro-2-oxy-4-methyl-benzaldehyd-phenylhydrazon $C_{14}H_{13}O_3N_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_2(NO_2)(CH_3)\cdot OH$. Gelbbraune Nadeln (aus Essigsäure). F: 201—212° (CLAYTON, *Soc.* **97**, 1407).

2-Oxy-3-methyl-acetophenon-phenylhydrazon $C_{15}H_{16}ON_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot N:C(CH_3)\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot OH$. Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 122° (ANSCHÜTZ, SCHOLL, *A.* **379**, 342). Unlöslich in Natronlauge.

2-Oxy-4-methyl-acetophenon-phenylhydrazon $C_{15}H_{16}ON_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot N:C(CH_3)\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot OH$. Gelbliche Blättchen (aus Alkohol). F: 105° (ANSCHÜTZ, SCHOLL, *A.* **379**, 345). Unlöslich in Natronlauge.

ω-[4-Nitro-phenoxy]-4-methyl-acetophenon-phenylhydrazon $C_{21}H_{19}O_3N_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot N:C(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 167—168° (KUNCKELL, *C.* **1913 II**, 154). — Zersetzt sich an der Luft.

α-Oxy-α-methyl-α-phenyl-aceton-methylphenylhydrazon, Methyl-phenyl-acetyl-carbinol-methylphenylhydrazon $C_{17}H_{20}ON_2 = C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot N:C(CH_3)\cdot C(OH)(CH_3)\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Diacetyl-mono-methylphenylhydrazon beim Behandeln mit Phenylmagnesiumbromid in Äther (DIELS, JOHLIN, *B.* **44**, 407). — Prismen (aus Petroläther). F: 68°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und Essigester, schwer in kaltem Petroläther, unlöslich in Wasser.

3-Methoxy-zimtaldehyd-phenylhydrazon $C_{16}H_{16}ON_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot N:CH\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. Gelbe Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 105—106° (PFEIFFER, *A.* **412**, 323).

3-Methoxy-benzalaceton-phenylhydrazon $C_{17}H_{18}ON_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot N:C(CH_3)\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Methoxy-benzalaceton und Phenylhydrazin in siedendem Alkohol (BAUER, VOGEL, *J. pr.* [2] **88**, 332). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 116—117°. — Zersetzt sich beim Aufbewahren. Liefert beim Kochen mit Eisessig 1-Phenyl-3-methyl-5-[3-methoxy-phenyl]-pyrazolin.

7-Oxy-4-methyl-hydrindon-(1)-phenylhydrazon $C_{16}H_{16}ON_2 = (HO)(CH_3)C_6H_2\cdot C:N\cdot NH\cdot C_6H_5$ (Ring: H_2C—CH_2). Nadeln. F: 183° (AUWERS, *B.* **44**, 3696). Mäßig löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig, schwer löslich in Ligroin und Petroläther.

2-Oxy-naphthaldehyd-(1)-phenylhydrazon $C_{17}H_{14}ON_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_{10}H_6\cdot OH$ *(S. 198).* F: 205—208° (unter Schwarzfärbung) (TORREY, BREWSTER, *Am. Soc.* **35**, 437). Unlöslich in kalter Natronlauge. — Liefert beim Kochen mit überschüssigem Acetanhydrid und Natriumacetat 2-Acetoxy-naphthaldehyd-(1)-phenylhydrazon. Beim Kochen mit Hydroxylamin in wäßrig-alkoholischer Kalilauge entstehen die beiden Formen des 2-Oxy-naphthaldehyd-(1)-oxims (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 564).

2-Äthoxy-naphthaldehyd-(1)-phenylhydrazon $C_{19}H_{18}ON_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_{10}H_6\cdot O\cdot C_2H_5$. Hellgelbe Tafeln (aus Eisessig). F: 91° (SACHS, BRIGL, *B.* **44**, 2097). Löslich in Eisessig, schwer löslich in den anderen üblichen Lösungsmitteln. — Zersetzt sich beim Aufbewahren an der Luft.

2-Acetoxy-naphthaldehyd-(1)-phenylhydrazon $C_{19}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_{10}H_6\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Oxy-naphthaldehyd-(1)-phenylhydrazon beim Kochen mit überschüssigem Acetanhydrid und Natriumacetat (TORREY, BREWSTER, *Am. Soc.* **35**, 438). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 164—165°. Unlöslich in Ligroin, löslich in Alkohol, Benzol, Methanol und Kohlenstofftetrachlorid. — Wird beim Kochen mit Natronlauge zersetzt.

4-Methoxy-naphthaldehyd-(1)-phenylhydrazon $C_{18}H_{16}ON_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_{10}H_6\cdot O\cdot CH_3$. F: 113° (MADINAVEITIA, PUYAL, *C.* **1919 III**, 789).

Phenylhydrazon des 3-Methoxy-4-oxo-1-methylen-1.4-dihydro-naphthalins $C_{18}H_{16}ON_2 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(:CH_2)—CH}{C(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot C\cdot O\cdot CH_3}$. Rote Tafeln (aus Eisessig). F: ca. 254° bis 257° (Zers.) (DEAN, NIERENSTEIN, *Soc.* **109**, 595).

Phenylhydrazon des 3-Acetoxy-4-oxo-1-methylen-1.4-dihydro-naphthalins $C_{19}H_{16}O_2N_2 = C_6H_4\langle\begin{matrix}C(:CH_2)\text{———}CH \\ C(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot \overset{\|}{C}\cdot O\cdot CO\cdot CH_3\end{matrix}$. Dunkelrote Nadeln (aus Eisessig). F: ca. 278—281° (Zers.) (DEAN, NIERENSTEIN, *Soc.* **109**, 594).

4-Chlor-1-oxy-naphthaldehyd-(2)-phenylhydrazon $C_{17}H_{13}ON_2Cl = C_6H_5\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_{10}H_5Cl\cdot OH$. Gelbe Blättchen. F: 153° (WEIL, *B.* **44**, 3061; W., HEERDT, *B.* **55**, 230).

4-Brom-1-oxy-naphthaldehyd-(2)-phenylhydrazon $C_{17}H_{13}ON_2Br = C_6H_5\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_{10}H_5Br\cdot OH$. Gelbe Blättchen. F: 159° (WEIL, *B.* **44**, 3060; W., HEERDT, *B.* **55**, 228).

Methyl-[4-oxy-naphthyl-(1)]-keton-phenylhydrazon $C_{18}H_{16}ON_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot N:C(CH_3)\cdot C_{10}H_6\cdot OH$. F: 133° (WITT, BRAUN, *B.* **47**, 3228).

Methyl-[1-oxy-naphthyl-(2)]-keton-phenylhydrazon $C_{18}H_{16}ON_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot N:C(CH_3)\cdot C_{10}H_6\cdot OH$ *(S. 198)*. Wird am Sonnenlicht allmählich braun (TORREY, BREWSTER, *Am. Soc.* **35**, 443).

Methyl-[4-nitro-1-oxy-naphthyl-(2)]-keton-phenylhydrazon $C_{18}H_{15}O_3N_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot N:C(CH_3)\cdot C_{10}H_5(NO_2)\cdot OH$. Rote Nadeln (aus Eisessig). F: 222—223° (Zers.) (TORREY, BREWSTER, *Am. Soc.* **35**, 435). — Wird beim Kochen mit alkoh. Salzsäure zersetzt. Löst sich in warmer 10%iger Natronlauge unzersetzt. Unlöslich in 30%iger Natronlauge in der Kälte; beim Kochen damit findet Zersetzung statt. — Gibt mit Ferrichlorid in Alkohol allmählich eine rotbraune Färbung.

[1-Nitro-naphthyl-(2)]-glykolaldehyd-phenylhydrazon $C_{18}H_{15}O_3N_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot N:CH\cdot CH(OH)\cdot C_{10}H_6\cdot NO_2$. Über eine Verbindung, der diese Konstitution zugeschrieben wird, vgl. bei [1-Nitro-naphthyl-(2)]-acetaldehyd, Ergw. Bd. VII/VIII, S. 214.

Diphenylglykolaldehyd-phenylhydrazon $C_{20}H_{18}ON_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot N:CH\cdot C(C_6H_5)_2\cdot OH$. Zur Konstitution vgl. ZERNER, GOLDHAMMER, *M.* **53/54**, 485. — *B.* Aus Diazoessigester (Ergw. Bd. III/IV, S. 211) und Phenylmagnesiumbromid in Äther (Z., *M.* **34**, 1624). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 132°; unlöslich in Wasser, leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln außer Petroläther (Z.). — Liefert beim Kochen mit verd. Schwefelsäure Diphenylketen-phenylhydrazon (Z.; vgl. Z., G.). — Löst sich in konz. Schwefelsäure, Salzsäure oder Salpetersäure mit roter Farbe; die Lösung in konz. Schwefelsäure wird beim Zusatz von Ferrichlorid oder Kaliumdichromat violettrot (Z.).

ω-Oxy-ω-[α-chlor-3-nitro-benzyl]-acetophenon-phenylhydrazon $C_{21}H_{18}O_3N_3Cl = C_6H_5\cdot NH\cdot N:C(C_6H_5)\cdot CH(OH)\cdot CHCl\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Neben 4-Oxy-1.3-diphenyl-5-[3-nitrophenyl]-4.5-dihydro-pyrazol bei kurzem Aufkochen von ω-Oxy-ω-[α-chlor-3-nitro-benzyl]-acetophenon mit Phenylhydrazin in Alkohol (BODFORSS, *B.* **49**, 2810). — Krystalle. F: 104° (Zers.).

Phenylhydrazon des 1-Methyl-3.4-diphenyl-2-acetyl-cyclopenten-(1)-ols-(5) $C_{26}H_{26}ON_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot N:C(CH_3)\cdot C\langle\begin{matrix}C(CH_3)\text{——}CH\cdot OH \\ CH(C_6H_5)\cdot \overset{|}{C}H\cdot C_6H_5\end{matrix}$. Amorph. F: 94° (Zers.) (KNOEVENAGEL, *A.* **402**, 132). Leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

2-[α-Oxy-benzhydryl]-benzophenon-phenylhydrazon, Phenylhydrazon des 2-Benzoyl-triphenylcarbinols $C_{32}H_{26}ON_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot N:C(C_6H_5)\cdot C_6H_4\cdot C(C_6H_5)_2\cdot OH$. Gelbe Prismen (aus Benzol + Alkohol). F: 146° (F. VALLETTE, Thèse [Nancy 1910], S. 63; GUYOT, Priv.-Mitt.).

Kupplungsprodukte aus Phenylhydrazin und acyclischen sowie isocyclischen Oxy-oxo-Verbindungen mit 3 Sauerstoffatomen.

Propanol-(3)-on-(2)-al-(1)-bis-methylphenylhydrazon, γ-Oxy-α.β-bis-methylphenylhydrazono-propan, Methylphenylglycerosazon $C_{17}H_{20}ON_4 = C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot N:CH\cdot C[:N\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_5]\cdot CH_2\cdot OH$.

a) Form vom Schmelzpunkt 127—130° *(S. 202)*. *B.* Bei Einw. von 4 g α-Methylphenylhydrazin auf 1 g Dioxyaceton in höchstens 100 cm³ 10%iger Essigsäure (CHICK, *Bio. Z.* **40**, 482).

b) Grüne Form vom Schmelzpunkt 147—148°. *B.* Bei Einw. von 4 g α-Methylphenylhydrazin auf 1 g Dioxyaceton in mindestens 500 cm³ 10%iger Essigsäure (CHICK, *Bio. Z.* **40**, 481). — Hellgrüne Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 147—148°; gibt mit der gelben Form vom Schmelzpunkt 147° keine Schmelzpunktsdepression. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform mit dunkelgrüner Farbe, sehr schwer in heißem Wasser. Löst sich in heißer verdünnter Säure mit roter Farbe; bei Einw. von Alkalien wird die Lösung grün.

c) Gelbe Form vom Schmelzpunkt 147°. *B.* Bei Einw. von 6 g α-Methyl-phenylhydrazin auf 1 g Dioxyaceton in mindestens 500 cm³ 10%iger Essigsäure (CHICK, *Bio. Z.* **40**, 481). — Hellgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 147°; gibt mit der grünen Form vom Schmelzpunkt 147° keine Schmelzpunktsdepression. Löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform mit grüner Farbe. Schwer löslich in heißer verdünnter Säure; die rosa Flüssigkeit wird bei Einw. von Alkalien gelb.

α-Oxy-γ-oximino-β-phenylhydrazono-butan, Oxydiacetyl-oxim-phenylhydrazon $C_{10}H_{13}O_2N_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot N:C(CH_2\cdot OH)\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_3$. *B.* Aus α-Oxy-β-oxo-γ-oximino-butan (Ergw. Bd. I, S. 431) beim Behandeln mit Phenylhydrazin in Essigsäure bei 0° (DIELS, FARKAŠ, *B.* **43**, 1961). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 197,5° (korr.). Sehr leicht löslich in Essigester, Aceton, Pyridin, heißem Methanol und heißem Äther, fast unlöslich in Benzol, Chloroform und Petroläther.

α-Acetoxy-γ-oximino-β-phenylhydrazono-butan, Acetoxydiacetyl-oxim-phenylhydrazon $C_{12}H_{15}O_3N_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot N:C(CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_3$. *B.* Aus α-Acetoxy-β-oxo-γ-oximino-butan (Ergw. Bd. II, S. 73) in Alkohol beim Behandeln mit Phenylhydrazin in Essigsäure in der Kälte (DIELS, FARKAŠ, *B.* **43**, 1960). — Schwefelgelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 132—133° (korr.). Sehr leicht löslich in Methanol, Äther, Chloroform, Pyridin, Essigester, heißem Aceton und heißem Alkohol, fast unlöslich in Petroläther.

α-Oxy-β.γ-bis-phenylhydrazono-butan, Oxydiacetyl-bis-phenylhydrazon $C_{16}H_{18}ON_4 = C_6H_5\cdot NH\cdot N:C(CH_2\cdot OH)\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus α-Oxy-β-oxo-γ-oximino-butan (Ergw. Bd. I, S. 431) beim Erwärmen mit Phenylhydrazin in Essigsäure auf dem Wasserbad (DIELS, FARKAŠ, *B.* **43**, 1962). — Goldgelbe Blättchen (aus Methanol). F: gegen 189° (korr.; Zers.). Löslich in heißem Alkohol, heißem Methanol und kaltem Äther.

4-Oxy-benzochinon-(1.2)-anil-(1)-diphenylhydrazon-(2) $C_{24}H_{19}ON_3 = (C_6H_5)_2N\cdot N:C<{C(:N\cdot C_6H_5)\cdot CH \atop CH{=\!=\!=}C(OH)}>CH$ ist desmotrop mit 2-[β.β-Diphenyl-hydrazino]-benzochinon-(1.4)-anil-(1) (Syst. No. 2079).

2.3-Dioxy-benzaldehyd-phenylhydrazon $C_{13}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_3(OH)_2$. Schwach gelbliche Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 167° (PAULY, SCHÜBEL, LOCKEMANN, *A.* **383**, 315).

2-Oxy-3-methoxy-benzaldehyd-phenylhydrazon, 3-Methoxy-salicylaldehyd-phenylhydrazon $C_{14}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_3(OH)\cdot O\cdot CH_3$. Gelbliche Nadeln (aus Essigsäure). F: 128° (RUPP, LINCK, *Ar.* **253**, 35), 130—131° (NOELTING, *A. ch.* [8] **19**, 503). Leicht löslich in Äther und Eisessig (R., L.), in heißem Alkohol und Benzol (R., L.; N.), schwer löslich in Ligroin (R., L.; N.). — Wird beim Aufbewahren an der Luft und am Licht braun (N.). Beim Einleiten eines Luftstromes in die Lösung in wäßrig-alkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbad entsteht 2.2′-Dioxy-3.3′-dimethoxy-benzil-bis-phenylhydrazon (N.).

2.3-Dimethoxy-benzaldehyd-phenylhydrazon $C_{15}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 138° (NOELTING, *A. ch.* [8] **19**, 506). Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol, Benzol und Chloroform, sehr schwer in heißem Ligroin.

2-Oxy-3-methoxy-benzaldehyd-methylphenylhydrazon, 3-Methoxy-salicylaldehyd-methylphenylhydrazon $C_{15}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot N:CH\cdot C_6H_3(OH)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Methoxy-salicylaldehyd und α-Methyl-phenylhydrazin in siedendem Alkohol (NOELTING, *A. ch.* [8] **19**, 505). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 60°. Leicht löslich in Benzol und Äther, schwerer in Alkohol, schwer in Ligroin. Löst sich in Alkalien mit hellgelber Farbe.

2.4-Dioxy-benzaldehyd-phenylhydrazon, Resorcylaldehyd-phenylhydrazon $C_{13}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_3(OH)_2$ *(S. 204)*. Liefert beim Behandeln mit überschüssigem Hydrazinsulfat und Soda in verd. Alkohol 2.4.2′.4′-Tetraoxy-benzaldazin (KNÖPFER, *M.* **31**, 89).

3.4-Dioxy-benzaldehyd-phenylhydrazon, Protocatechualdehyd-phenylhydrazon $C_{13}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_3(OH)_2$ *(S. 204)*. Löslich in Alkalien mit intensiv gelber Farbe (NOELTING, *A. ch.* [8] **19**, 507). — Liefert beim Behandeln mit Semicarbazidhydrochlorid in verd. Alkohol Protocatechualdehyd-semicarbazon (KNÖPFER, *M.* **31**, 104).

Vanillin-phenylhydrazon $C_{14}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_3(OH)\cdot O\cdot CH_3$ *(S. 204)*. Liefert beim Behandeln mit Semicarbazid Vanillin-semicarbazon (KNÖPFER, *M.* **31**, 93).

5-Brom-3.4-dioxy-benzaldehyd-phenylhydrazon, 5-Brom-protocatechualdehyd-phenylhydrazon $C_{13}H_{11}O_2N_2Br = C_6H_5\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_2Br(OH)_2$. Prismen (aus verd. Alkohol). F: 138—140° (PSCHORR, *A.* **391**, 30).

Vanillin-methylphenylhydrazon $C_{15}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot N:CH\cdot C_6H_3(OH)\cdot O\cdot CH_3$ *(S. 206)*. Nadeln (aus Alkohol). F: 122° (GRAZIANI, BOVINI, *R. A. L.* [5] **22** II, 38; *G.* **43** II, 685).

2 - Oxy - 4 - methoxy - acetophenon - phenylhydrazon, Päonol - phenylhydrazon $C_{15}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot N:C(CH_3)\cdot C_6H_3(OH)\cdot O\cdot CH_3$ *(S. 206)*. Blaßgelbe Nadeln. F: 108° (ADAMS, *Am. Soc.* **41**, 260). Löslich in heißen Alkalien. — Verhalten des Natriumsalzes gegen Wasser, Alkohol und verd. Natronlauge: A., *Am. Soc.* **41**, 269.

3(oder 5 oder 6) - Brom - 2 - oxy - 4 - methoxy - acetophenon - phenylhydrazon $C_{15}H_{15}O_2N_2Br = C_6H_5\cdot NH\cdot N:C(CH_3)\cdot C_6H_2Br(OH)\cdot O\cdot CH_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 172,5—173,5° (ADAMS, *Am. Soc.* **41**, 261). Unlöslich in heißen Alkalien.

3(oder 5 oder 6) - Nitro - 2 - oxy - 4 - methoxy - acetophenon - phenylhydrazon $C_{15}H_{15}O_4N_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot N:C(CH_3)\cdot C_6H_2(NO_2)(OH)\cdot O\cdot CH_3$. Orangefarbene Nadeln (aus Eisessig). F: 215,5—216,5° (ADAMS, *Am. Soc.* **41**, 263). Leicht löslich in heißen Alkalien.

eso - Brom - eso - nitro - 2 - oxy - 4 - methoxy - acetophenon - phenylhydrazon $C_{15}H_{14}O_4N_3Br = C_6H_5\cdot NH\cdot N:C(CH_3)\cdot C_6HBr(NO_2)(OH)\cdot O\cdot CH_3$. Gelbe Krystalle (aus Alkohol oder Essigsäure). F: 204,5—205,5° (ADAMS, *Am. Soc.* **41**, 263). Leicht löslich in heißen Alkalien.

3.5(?)-Dinitro-2.4-dioxy-acetophenon-phenylhydrazon, 3.5(?)-Dinitro-resacetophenon-phenylhydrazon $C_{14}H_{12}O_6N_4 = C_6H_5\cdot NH\cdot N:C(CH_3)\cdot C_6H(NO_2)_2(OH)_2$. Rotbraune Krystalle (aus Eisessig). Zersetzt sich bei 242,5° (ADAMS, *Am. Soc.* **41**, 265).

3.4-Dimethoxy-propiophenon-phenylhydrazon $C_{15}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot N:C(C_2H_5)\cdot C_6H_3(OH)_2$. Gelbliches, sehr zersetzliches Krystallpulver (aus Alkohol). F: 108—110° (MARTEGIANI, *G.* **42** II, 348). Leicht löslich in Benzol, Chloroform und Aceton.

4.5-Dimethoxy-2-methyl-acetophenon-phenylhydrazon $C_{17}H_{20}O_2N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot N:C(CH_3)\cdot C_6H_2(O\cdot CH_3)_2\cdot CH_3$. Krystalle (aus Eisessig). Zersetzt sich bei 170° (HARDING, WEIZMANN, *Soc.* **97**, 1128).

4 - Oxy - 3 - methoxy - benzylaceton - phenylhydrazon, Zingeron-phenylhydrazon $C_{17}H_{20}O_2N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot N:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_3(OH)\cdot O\cdot CH_3$. Tafeln. F: ca. 143° (LAPWORTH, PEARSON, ROYLE, *Soc.* **111**, 785).

2.4-Dimethoxy-benzophenon-phenylhydrazon $C_{21}H_{20}O_2N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot N:C(C_6H_5)\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$. Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 146° (KAUFFMANN, PANNWITZ, *B.* **43**, 1209). Ziemlich schwer löslich in Alkohol.

4'-Nitro-2.5-dimethoxy-benzophenon-phenylhydrazon $C_{21}H_{19}O_4N_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot N:C(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$.

a) Form vom Schmelzpunkt 165°. *B.* Neben der bei 145° schmelzenden Form bei Einw. von Phenylhydrazin auf 4'-Nitro-2.5-dimethoxy-benzophenon in Eisessig (KAUFFMANN, DE PAY, *B.* **45**, 780). Aus der Form vom Schmelzpunkt 81° bei längerem Erhitzen auf dem Wasserbad (K., DE P.). — Rote Krystalle. F: 165°. Schwer löslich in Alkohol. — Geht beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in die bei 81° schmelzende Form über. Beim Eintauchen in ein auf 175° erwärmtes Bad und sofort folgenden Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man die Form vom Schmelzpunkt 145°.

b) Form vom Schmelzpunkt 145°. *B.* Aus der bei 81° schmelzenden Form beim Umlösen aus Alkohol (K., DE P.). Weitere Bildungen s. o. — Ziegelrote Krystalle. F: 145°. Leicht löslich in Alkohol. — Liefert beim Erhitzen über den Schmelzpunkt die Form vom Schmelzpunkt 81°.

c) Form vom Schmelzpunkt 81°. *B.* Aus den bei 165° und 145° schmelzenden Formen beim Erhitzen über den Schmelzpunkt (K., DE P.). — Rot. F: 81°. — Liefert bei längerem Erhitzen auf dem Wasserbad die bei 165° schmelzende Form, beim Umlösen aus Alkohol die Form vom Schmelzpunkt 145°.

[4-Methoxy-phenyl]-benzyl-glyoxal-bis-phenylhydrazon $C_{28}H_{26}ON_4 = C_6H_5\cdot NH\cdot N:C(C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)\cdot C(CH_2\cdot C_6H_5):N\cdot NH\cdot C_6H_5$. Gelbe Prismen (aus Eisessig). F: 156° (JÖRLANDER, *B.* **50**, 410). Schwer löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Äther und Eisessig, sehr leicht in Benzol.

Phenylhydrazon des ζ-Brom-η-methoxy-ε-oxo-α-phenyl-η-[4-methoxy-phenyl]-α.γ-heptadien-dibromids $C_{27}H_{27}O_2N_2Br_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot N:C(C_4H_4Br_2\cdot C_6H_5)\cdot CHBr\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 181—182° (BAUER, DIETERLE, *B.* **44**, 2700). Ziemlich schwer löslich in den üblichen Lösungsmitteln.

Bis - [2 - methoxy - benzal] - aceton - phenylhydrazon $C_{25}H_{24}O_2N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot N:C(CH:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)_2$. Braungelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 142° (STRAUS, *B.* **51**, 1470). — Liefert beim Kochen mit Eisessig 1-Phenyl-5-[2-methoxy-phenyl]-3-[2-methoxy-styryl]-4.5-dihydro-pyrazol.

Phenylhydrazon des ζ-Brom-η-methoxy-ε-oxo-α-phenyl-η-[4-methoxy-phenyl]-α.γ-heptadiens $C_{27}H_{27}O_2N_2Br$ = $C_6H_5 \cdot NH \cdot N:C(CH:CH \cdot CH:CH \cdot C_6H_5) \cdot CHBr \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. Krystalle (aus Eisessig). F: 201—202,5° (BAUER, DIETERLE, *B.* **44**, 2700). Löslich in Alkohol, Äther und Aceton, schwer löslich in Petroläther.

5-[α-Oxy-benzhydryl]-salicylaldehyd-phenylhydrazon $C_{26}H_{22}O_2N_2$ = $C_6H_5 \cdot NH \cdot N: CH \cdot C_6H_3(OH) \cdot C(OH)(C_6H_5)_2$. Gelbe mikroskopische Prismen (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 177° (BISTRZYCKI, FELLMANN, *B.* **43**, 3585).

Kupplungsprodukte aus Phenylhydrazin und acyclischen sowie isocyclischen Oxy-oxo-Verbindungen mit 4 Sauerstoffatomen.

β.γ-Dioxy-α.δ-bis-phenylhydrazono-butan, Weinsäuredialdehyd-bis-phenylhydrazon $C_{16}H_{18}O_2N_4$ = $C_6H_5 \cdot NH \cdot N:CH \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH:N \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Weinsäuredialdehyd und Phenylhydrazin in verd. Schwefelsäure (WOHL, MYLO, *B.* **45**, 346; vgl. dazu CURTIUS, *J. pr.* [2] **95**, 238). — Gelbe Krystalle (aus Pyridin + Alkohol). F: 197,5° (korr.; Zers.) (W., M.). Leicht löslich in Pyridin und heißem Eisessig, schwer in den übrigen organischen Lösungsmitteln und in Wasser (W., M.).

Phenylosazon der „Methyltetrose" aus α.β-Dioxy-γ-n-valerolacton, „Methyltetrosazon" $C_{17}H_{20}O_2N_4$ = $C_6H_5 \cdot NH \cdot N:CH \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH_3$. *B.* Aus der Methyltetrose aus α.β-Dioxy-γ-n-valerolacton (Ergw. Bd. I, S. 432) und Phenylhydrazin in Essigsäure (GILMOUR, *Soc.* **105**, 76). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol + Äther + Petroläther). F: 140—142°. Sehr schwer löslich in Wasser und Äther, leicht in Alkohol.

3.4.5-Trimethoxy-acetophenon-phenylhydrazon $C_{17}H_{20}O_3N_2$ = $C_6H_5 \cdot NH \cdot N: C(CH_3) \cdot C_6H_2(O \cdot CH_3)_3$. Öl (HARDING, *Soc.* **105**, 2796).

2.4.5-Trimethoxy-propiophenon-phenylhydrazon $C_{18}H_{22}O_3N_2$ = $C_6H_5 \cdot NH \cdot N: C(C_2H_5) \cdot C_6H_2(O \cdot CH_3)_3$. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 113° (BARGELLINI, MARTEGIANI, *R. A. L.* [5] **20** II, 23; *G.* **41** II, 451). Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelbgrüner Farbe.

3.4-Dimethoxy-α-oximino-propiophenon-phenylhydrazon $C_{17}H_{19}O_3N_3$ = $C_6H_5 \cdot NH \cdot N:C[C(:N \cdot OH) \cdot CH_3] \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$. Gelbliche Krystalle (aus verd. Alkohol), Nadeln (aus Benzol). F: 209° (MARTEGIANI, *G.* **42** II, 350). Leicht löslich in Benzol und Aceton, unlöslich in Petroläther. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelbgrüner Farbe.

2-Nitro-4.6-diaceto-resorcin-monophenylhydrazon $C_{16}H_{15}O_5N_3$ = $C_6H_5 \cdot NH \cdot N: C(CH_3) \cdot C_6H(NO_2)(OH)_2 \cdot CO \cdot CH_3$. Hellgelbes Pulver (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich bei 235° (ADAMS, *Am. Soc.* **41**, 266). Löslich in kalten Alkalien.

2-Nitro-4.6-diaceto-resorcin-bis-phenylhydrazon $C_{22}H_{21}O_4N_5$ = $[C_6H_5 \cdot NH \cdot N: C(CH_3)]_2C_6H(NO_2)(OH)_2$. Citronengelbe Nadeln (aus Aceton), die vielleicht Krystallösungsmittel enthalten und beim Aufbewahren orangerot werden; orangerote Krystalle (aus Aceton + Alkohol). Zersetzt sich bei 273° (ADAMS, *Am. Soc.* **41**, 266). Löslich in heißen Alkalien.

2.4.5-Trimethoxy-benzophenon-phenylhydrazon $C_{22}H_{22}O_3N_2$ = $C_6H_5 \cdot NH \cdot N: C(C_6H_5) \cdot C_6H_2(O \cdot CH_3)_3$. Schuppen (aus Alkohol). F: 178—179° (BARGELLINI, MARTEGIANI, *R. A. L.* [5] **20** II, 185). Unlöslich in Wasser, löslich in Benzol und Aceton, ziemlich leicht löslich in Chloroform. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelbgrüner Farbe.

2.4.5-Trimethoxy-desoxybenzoin-phenylhydrazon $C_{23}H_{24}O_3N_2$ = $C_6H_5 \cdot NH \cdot N: C(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_2(O \cdot CH_3)_3$. Gelbliches Krystallpulver (aus verd. Alkohol). F: 142—143° (BARGELLINI, MARTEGIANI, *R. A. L.* [5] **20** II, 189). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform und Aceton. Gibt mit konz. Schwefelsäure eine gelbgrüne Färbung.

4.4'-Diäthoxy-benzil-bis-phenylhydrazon $C_{30}H_{30}O_2N_4$ = $[C_6H_5 \cdot NH \cdot N:C(C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5)-]_2$. Gelbe Tafeln. F: 171° (VORLÄNDER, *B.* **44**, 2465). — Färbt sich an der Luft und am Licht gelbrot, wird beim Erhitzen wieder gelb.

4.4'-Dimethoxy-benzil-bis-methylphenylhydrazon, Anisil-bis-methylphenylhydrazon $C_{30}H_{30}O_2N_4$ = $[C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot N:C(C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3)-]_2$. *B.* Beim Kochen von Anisil mit α-Methyl-phenylhydrazin bei Gegenwart von Zinkchlorid in Alkohol (PADOA, SANTI, *R. A. L.* [5] **21** II, 194; P., *G.* **44** II, 557). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol + Benzol). F: 151—152°.

4.4'-Dimethoxy-benzil-bis-diphenylhydrazon, Anisil-bis-diphenylhydrazon $C_{40}H_{34}O_2N_4$ = $[(C_6H_5)_2N \cdot N:C(C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3)-]_2$. *B.* Aus Anisil und Diphenylhydrazin beim Kochen in Alkohol bei Gegenwart von Eisessig (PADOA, SANTI, *R. A. L.* [5] **21** II, 195; P., *G.* **44** II, 559). — Gelbe Nadeln (aus Petroläther). F: 135—136°.

Hydrobenzoin-dialdehyd-(2.2')-bis-phenylhydrazon $C_{28}H_{26}O_2N_4$ = $[C_6H_5\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot CH(OH)-]_2$. Krystalle (aus Anilin oder Nitrobenzol). F: oberhalb 260° (THIELE, WEITZ, *A*. **377**, 20). Sehr schwer löslich in allen üblichen Lösungsmitteln. — Färbt sich am Licht bald dunkel.

Kupplungsprodukte aus Phenylhydrazin und acyclischen sowie isocylischen Oxy-oxo-Verbindungen mit 5 Sauerstoffatomen.

[l-Rhamnose]-methylphenylhydrazon $C_{13}H_{20}O_4N_2$ = $C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot N:CH[CH(OH)]_4\cdot CH_3$ *(S. 217)*. F: 120—121° (VOTOČEK, *B*. **43**, 478, 480). Sehr leicht löslich in 60%igem Alkohol, leicht in heißem Wasser.

Epirhodeose-methylphenylhydrazon $C_{13}H_{20}O_4N_2$ = $C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot N:CH\cdot [CH(OH)]_4\cdot CH_3$. *B*. Aus Epirhodeose (Ergw. Bd. I, S. 442) und α-Methyl-phenylhydrazin in wäßrig-alkoholischer Lösung (VOTOČEK, KRAUZ, *B*. **44**, 364). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 175°.

[d-Arabinoson]-bis-phenylhydrazon, Phenyl-d-arabinosazon, Phenyl-d-ribosazon, d-Arabinosazon, d-Ribosazon $C_{17}H_{20}O_3N_4$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot N:CH\cdot C(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot OH$ *(S. 217)*. α_D^{20} (Anfangswert): —2°26', (nach 18 Stdn.): —1°51' (0,4 g in 20 cm³ Pyridin-Alkohol-Gemisch; l = 22 cm) (HAISER, WENZEL, *M*. **31**, 360); α_D (Anfangswert): —0,50°, (nach 18 Stdn.): —0,33° (0,1 g in 2 cm³ Pyridin + 3 cm³ Alkohol; l = 5 cm) (LEVENE, LA FORGE, *J. biol. Chem*. **18**, 322).

[l-Arabinoson]-bis-phenylhydrazon, Phenyl-l-arabinosazon, Phenyl-l-ribosazon, l-Arabinosazon, l-Ribosazon $C_{17}H_{20}O_3N_4$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot N:CH\cdot C(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot OH$ *(S. 217)*. Zersetzt sich bei ca. 200° (LEVENE, LA FORGE, *J. biol. Chem*. **18**, 322; **20**, 430). Optische Eigenschaften der Krystalle: WRIGHT, *Am. Soc*. **38**, 1653. α_D (Anfangswert): +0,55°, (nach 18 Stdn.): +0,3° (0,1 g in 2 cm³ Pyridin + 3 cm³ Alkohol; l = 5 cm) (LE., LA F.; vgl. a. ZERNER, WALTUCH, *M*. **35**, 1036).

Phenyl-d-xylosazon, Phenyl-d-lyxosazon, d-Xylosazon, d-Lyxosazon $C_{17}H_{20}O_3N_4$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot N:CH\cdot C(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot OH$. Ist auf Grund der älteren Bezeichnung von d(+)-Xylose als l-Xylose im *Hptw*., *S. 218* als Phenyl-l-xylosazon bezeichnet [1]). *B*. Aus d(+)-Xylose und einer 10%igen Lösung von Phenylhydrazin in wäßriger schwefliger Säure (BÖESEKEN, *C*. **1910** II, 1836). — F: 164° (korr.); zersetzt sich bei ca. 167° (korr.) (LEVENE, LA FORGE, *J. biol. Chem*. **18**, 322; **20**, 430). Optische Eigenschaften der Krystalle: WRIGHT, *Am. Soc*. **38**, 1653. α_D (Anfangswert): —0,1°, (nach 24 Stdn.): —0,4° (0,1 g in 2 cm³ Pyridin + 3 cm³ Alkohol; l = 5 cm) (LE., LA F.; vgl. a. ZERNER, WALTUCH, *M*. **35**, 1036).

Phenyl-l-xylosazon, Phenyl-l-lyxosazon, Phenylosazon einer Ketoxylose(?) aus Harn $C_{17}H_{20}O_3N_4$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot N:CH\cdot C(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot OH$. Über eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, vgl. LEVENE, LA FORGE, *J. biol. Chem*. **15**, 484; **18**, 319, 322; ZERNER, WALTUCH, *M*. **34**, 1649; **35**, 1025.

[d-Rhamnoson]-bis-phenylhydrazon, Phenyl-d-rhamnosazon, Phenyl-isorhodeosazon, Phenyl-d-isorhamnosazon, d-Rhamnosazon, Isorhodeosazon $C_{18}H_{22}O_3N_4$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot N:CH\cdot C(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot [CH(OH)]_3\cdot CH_3$ *(S. 219)*. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 186—187° (unkorr.) (VOTOČEK, *B*. **44**, 823; vgl. a. *B*. **43**, 481), ca. 185° (korr.; schwache Zers.) (E. FISCHER, ZACH, *B*. **45**, 3770). $[\alpha]_{weiß}^{20}$: —95° (in Pyridin; p = 2) (F., Z.); $\alpha_{weiß}$: —2,9° (0,2 g in 4 cm³ Pyridn + 6 cm³ Alkohol; l = 10 cm) (V.).

[l-Rhamnoson]-bis-phenylhydrazon, Phenyl-l-rhamnosazon, Phenyl-l-isorhamnosazon, l-Rhamnosazon $C_{18}H_{22}O_3N_4$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot N:CH\cdot C(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot [CH(OH)]_3\cdot CH_3$. Ist identisch mit der im *Hptw*., *S. 219* als Rhamnoson-bis-phenylhydrazon bezeichneten Verbindung. — *B*. Aus l-Rhamnose und einer 10%igen Lösung von Phenylhydrazin in wäßrige: schwefliger Säure (BÖESEKEN, *C*. **1910** II, 1836). Aus l-Isorhamnose und Phenylhydrazin in wäßr. Lösung beim Erwärmen (E. FISCHER, HERBORN, *B*. **29**, 1966). — F: ca. 185° (korr.; schwache Zers.) (F., ZACH, *B*. **45**, 3771), 186—187° (unkorr.) (VOTOČEK, *B*. **44**, 820). $[\alpha]_{weiß}^{20}$: +94° (in Pyridin; p = 2) (F., Z.); $\alpha_{weiß}$: +3,3° (0,2 g in 4 cm³ Pyridin + 6 cm³ Alkohol; l = 10 cm) (V.).

dl-Rhamnoson-bis-phenylhydrazon, Phenyl-dl-rhamnosazon, dl-Rhamnosazon $C_{18}H_{22}O_3N_4$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot N:CH\cdot C(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot [CH(OH)]_3\cdot CH_3$. *B*. Aus den optisch-aktiven Komponenten in Pyridin (E. FISCHER, ZACH, *B*. **45**, 3771). — F: ca. 185° (korr.; schwache Zers.).

Phenyl-d-rhodeosazon, Phenyl-epirhodeosazon. Rhodeosazon, Epirhodeosazon $C_{18}H_{22}O_3N_4$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot N:CH\cdot C(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot [CH(OH)]_3\cdot CH_3$. *B*. Aus d-Rhodeose

[1]) Zur Bezeichnung d(+)-Xylose vgl. WOHL, FREUDENBERG, *B*. **56**, 312.

und Phenylhydrazin (VOTOČEK, *Z. Zuckerind. Böhmen* 27 [1902/1903], 26). Aus Epirhodeose und Phenylhydrazin (V., KRAUZ, *B.* 44, 364). — F: 170° (V., K.), 172° (V.). Zersetzt sich bei 177—180° (V., K.).

Phenyl-l-fucosazon, Phenyl-epifucosazon, Fucosazon, Epifucosazon $C_{18}H_{22}O_3N_4$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot N:CH\cdot C(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot[CH(OH)]_3\cdot CH_3$ *(S. 219). B.* Durch Erhitzen von Epifucose mit essigsaurem Phenylhydrazin in Wasser (VOTOČEK, ČERVENÝ, *B.* 48, 659). — F: 177—178° (Zers.).

2.3.4.6-Tetraoxy-acetophenon-phenylhydrazon $C_{14}H_{14}O_4N_2$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot N:C(CH_3)\cdot C_6H(OH)_4$. Tiefrote Nadeln (aus symm. Tetrachloräthan). F: 248—251° (Zers.) (NIERENSTEIN, *Soc.* 111, 7).

2.4.5-Trimethoxy-α-oximino-propiophenon-phenylhydrazon $C_{18}H_{21}O_4N_3$ = $(CH_3\cdot O)_3C_6H_2\cdot C(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_3$. *B.* Durch kurzes Erwärmen von 2.4.5-Trimethoxy-α-oximino-propiophenon mit Phenylhydrazin in wäßrig-alkoholischer Essigsäure (BARGELLINI, MARTEGIANI, *R. A. L.* [5] 20 II, 24; *G.* 41 II, 453). — Krystallpulver (aus verd. Essigsäure). F: 246—248°. Schwer löslich in Wasser und Alkohol, löslich in Chloroform, leicht löslich in Aceton und Benzol. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe.

2.4.5.4'-Tetramethoxy-benzophenon-phenylhydrazon $C_{23}H_{24}O_4N_2$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot N:C(C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)\cdot C_6H_2(O\cdot CH_3)_3$. *B.* Aus 2.4.5.4'-Tetramethoxy-benzophenon und Phenylhydrazin in wäßrig-alkoholischer Essigsäure auf dem Wasserbad (BARGELLINI, MARTEGIANI, *R. A. L.* [5] 20 II, 188). — Krystallpulver (aus Alkohol). F: 173—174°. Unlöslich in Wasser, löslich in Benzol, Chloroform und Aceton. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe.

Kupplungsprodukte aus Phenylhydrazin und acyclischen sowie isocyclischen Oxy-oxo-Verbindungen mit 6 und mehr Sauerstoffatomen.

[d-Glucose]-phenylhydrazon $C_{12}H_{18}O_5N_2$ =
I. $C_6H_5\cdot NH\cdot NH\cdot CH\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH\cdot CH_2\cdot OH$ bezw. (Ringschluss CH—O—CH)
II. $C_6H_5\cdot NH\cdot N:CH\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot OH$.

a) Höherschmelzende Form, α-Form des [d-Glucose]-phenylhydrazons $C_{12}H_{18}O_5N_2$, s. Formel I *(S. 221).* Liefert mit Essigsäureanhydrid in Pyridin bei 0° 1-[β-Acetyl-β-phenyl-hydrazino]-d-glucose-tetraacetat (S. 63) und [Pentaacetyl-d-glucose]-phenylhydrazon (s. u.) (BEHREND, REINSBERG, *A.* 377, 194).

Pentaacetylderivat der α-Form des [d-Glucose]-phenylhydrazons $C_{22}H_{28}O_{10}N_2$, s. S. 63.

b) Niedrigerschmelzende Form, β-Form des [d-Glucose]-phenylhydrazons $C_{12}H_{18}O_5N_2$, s. oben Formel II *(S. 221).* Bei der Einw. von Essigsäureanhydrid auf die Verbindung der β-Form des [d-Glucose]-phenylhydrazons mit Pyridin *(Hptw., S. 222)* in Pyridin bei 0° entsteht fast ausschließlich das Pentaacetylderivat der β-Form des [d-Glucose]-phenylhydrazons (s. u.) (BEHREND, REINSBERG, *A.* 377, 200).

[2.3-Dimethyl-d-glucose]-phenylhydrazon $C_{14}H_{22}O_5N_2$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot N:CH\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus 2.3-Dimethyl-d-glucose und 3 Mol Phenylhydrazin in Wasser bei wochenlangem Aufbewahren im Dunkeln (IRVINE, SCOTT, *Soc.* 103, 585). — Krystalle.

[Pentaacetyl-d-glucose]-phenylhydrazon, Pentaacetylderivat der β-Form des [d-Glucose]-phenylhydrazons $C_{22}H_{28}O_{10}N_2$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot N:CH\cdot[CH(O\cdot CO\cdot CH_3)]_4\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$ *(S. 222).* Zur Konstitution vgl. BEHREND, REINSBERG, *A.* 377, 190, 191. Das Mol.-Gew. wurde ebullioskopisch in Alkohol bestimmt (B., R., *A.* 377, 202). — *B.* Aus der Verbindung der β-Form des [d-Glucose]-phenylhydrazons mit Pyridin *(Hptw., S. 222)* und Essigsäureanhydrid in Pyridin bei 0° (B., R., *A.* 377, 201). — Amorph. Bräunt sich an der Luft. $[\alpha]_D$: +97° (in Pyridin; p = 0,5). — Liefert nach der Verseifung mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge bei der Umsetzung mit Benzaldehyd Benzaldehyd-phenylhydrazon.

[Benzoyl-d-glucose]-phenylhydrazon, Vacciniin-phenylhydrazon $C_{19}H_{22}O_6N_2$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot N:C_6H_{11}O_5\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Monobenzoyl-d-glucose und Phenylhydrazinhydrochlorid in kalter Natriumacetat-Lösung (E. FISCHER, NOTH, *B.* 51, 328; *C.* 1917 I, 488; vgl. a. GRIEBEL, *C.* 1910 I, 1541). — Stark bitter schmeckende, hellgelbe Prismen (aus verd. Methanol). F: 146—147° (korr.); zersetzt sich kurz oberhalb des Schmelzpunktes. Sehr schwer löslich in Wasser, schwer in Äther, Chloroform, Benzol und Petroläther, leichter in Alkohol und Pyridin. $[\alpha]_D^{20}$ (nach 23 Minuten): +11,1°, (nach 7 Stdn.): +12,5° (in Pyridin; p = 2,6).

d-Galaktose-methylphenylhydrazon $C_{13}H_{20}O_5N_2$ = $C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot N:CH\cdot[CH(OH)]_4\cdot CH_2\cdot OH$ *(S. 224).* F: 190° (unkorr.) (FRÄNKEL, LINNERT, *Bio. Z.* 26, 43).

Phenylhydrazon der bei 71—73° schmelzenden Tetraacetylgalaktose $C_{20}H_{26}O_9N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot N:C_6H_8O(O\cdot CO\cdot CH_3)_4$. *B.* Aus bei 71—73° schmelzender Tetraacetylgalaktose (Ergw. Bd. II, S. 74) und Phenylhydrazin in äther. Lösung (HUDSON, JOHNSON, *Am. Soc.* **38**, 1228). — Krystalle. F: 95°. $[\alpha]_D$: +15,5° (in Chloroform).

Phenylhydrazon des Fructosediphosphats (Hexosediphosphats) $C_{12}H_{20}O_{11}N_2P_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot N:C_6H_{10}O_3(O\cdot PO_3H_2)_2$ s. Ergw. Bd. I, S. 465.

d-Rhodeo-α-hexose-phenylhydrazon $C_{13}H_{20}O_5N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot N:CH\cdot[CH(OH)]_5\cdot CH_3$. Gelbliche Blättchen (aus 80%igem Alkohol). F: 150° (KRAUZ, *B.* **43**, 488; *C.* **1911** II, 1216). Leicht löslich in Alkohol und Methanol, schwer in Äther und Aceton.

d-Rhodeo-α-hexose-methylphenylhydrazon $C_{14}H_{22}O_5N_2 = C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot N:CH\cdot[CH(OH)]_5\cdot CH_3$. Schuppen (aus Aceton). F: 188° (KRAUZ, *B.* **43**, 488). Leicht löslich in Aceton und Wasser.

d-Rhodeo-β-hexose-phenylhydrazon $C_{13}H_{20}O_5N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot N:CH\cdot[CH(OH)]_5\cdot CH_3$. Blättchen (aus Alkohol). F: 131—137° (KRAUZ, *B.* **43**, 488). Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol und Aceton.

d-Rhodeo-β-hexose-methylphenylhydrazon $C_{14}H_{22}O_5N_2 = C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot N:CH\cdot[CH(OH)]_5\cdot CH_3$. Schuppen (aus 60%igem Alkohol). F: 163° (KRAUZ, *B.* **43**, 488). Leicht löslich in Alkohol und Aceton.

Phenyl-d-altrosazon, Phenyl-d-allosazon, d-Altrosazon, d-Allosazon $C_{18}H_{22}O_4N_4 = C_6H_5\cdot NH\cdot N:CH\cdot C(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot[CH(OH)]_3\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus d-Altrose und Phenylhydrazin in Essigsäure (LEVENE, JACOBS, *B.* **43**, 3144). Aus d-Allose und Phenylhydrazin in Essigsäure (LE., J., *B.* **43**, 3147). — Krystalle (aus Wasser). F: 178° (korr.); zersetzt sich bei 189° (korr.) (LE., LA FORGE, *J. biol. Chem.* **20**, 430). Optische Eigenschaften der Krystalle: WRIGHT, *Am. Soc.* **38**, 1653. α_D (Anfangswert): —0,40°, (nach 24 Stdn.): —0,29° (0,1 g in 2 cm³ Pyridin + 3 cm³ Alkohol; l = 5 cm) (LE., LA F.).

[d-Glucoson]-bis-phenylhydrazon, Phenyl-d-glucosazon, Phenyl-d-mannosazon, Phenyl-d-fructosazon, d-Glucosazon, d-Mannosazon, d-Fructosazon $C_{18}H_{22}O_4N_4 = C_6H_5\cdot NH\cdot N:CH\cdot C(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot[CH(OH)]_3\cdot CH_2\cdot OH$ *(S. 225)*. *B.* Aus d-Glucose durch Einw. einer 10%igen Lösung von Phenylhydrazin in wäßriger schwefliger Säure (BÖESEKEN, *C.* **1910** II, 1836). Über die Abhängigkeit der Ausbeute an Phenyl-d-glucosazon bei der Bildung aus d-Glucose und Phenylhydrazin in saurer Lösung von der Konzentration an Phenylhydrazin und Glucose, von der Acidität der Lösung, Fremdstoffzusätzen und der Reaktionsdauer vgl. GARARD, SHERMAN, *Am. Soc.* **40**, 958. Aus Epichitosamin (Ergw. Bd. III/IV, S. 459) und Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung auf dem Wasserbad (LEVENE, *J. biol. Chem.* **39**, 73; *Bio. Z.* **124**, 64). — F: 208° (korr.; Zers.) (LE., LA FORGE, *J. biol. Chem.* **20**, 430; G., SH.). Zersetzt sich bei 213° (ASAHINA, *B.* **45**, 2367). Optische Eigenschaften der Krystalle: WRIGHT, *Am. Soc.* **38**, 1653. Löslichkeit in einem Gemisch von 2 Vol. Pyridin und 3 Vol. Alkohol: A., *B.* **45**, 2367 Anm. 1; in Trichloräthylen: GOWING-SCOPES, *Analyst* **35**, 241. α_D (Anfangswert): —0,62°, (nach 24 Stdn.): —0,35° (0,1 g in 2 cm³ Pyridin + 3 cm³ Alkohol; l = 5 cm) (LE., LA F.). — Bei 3—4½-stdg. Erhitzen mit 10 Mol essigsaurem α-Methylphenylhydrazin in verd. Alkohol auf dem Wasserbad erhält man hauptsächlich [d-Glucoson]-phenylhydrazon-(1)-methylphenylhydrazon-(2) und sehr wenig [d-Glucoson]-phenylhydrazon-(2)-methylphenylhydrazon-(1) (ODDO, CESARIS, *G.* **44** I, 694; vgl. jedoch VOTOČEK, VONDRÁČEK, *B.* **37**, 3854).

dl-Glucoson-bis-phenylhydrazon, Phenyl-dl-glucosazon, Phenyl-dl-mannosazon, Phenyl-dl-fructosazon, Phenyl-α-acrosazon, dl-Glucosazon, dl-Mannosazon, dl-Fructosazon, α-Acrosazon $C_{18}H_{22}O_4N_4 = C_6H_5\cdot NH\cdot N:CH\cdot C(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot[CH(OH)]_3\cdot CH_2\cdot OH$ *(S. 226)*. Nadeln (aus Pyridin-Alkohol + Wasser). F: 216—217° (SCHMITZ, *B.* **46**, 2333).

[d-Glucoson]-3-methyläther-bis-phenylhydrazon, Phenyl-[3-methyl-d-glucosazon] $C_{19}H_{24}O_4N_4 = C_6H_5\cdot NH\cdot N:CH\cdot C(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot OH$ *(S. 226)*. *B.* Durch kurzes Erhitzen von 3-Methyl-d-glucose mit Phenylhydrazin in wenig 50%iger Essigsäure (IRVINE, SCOTT, *Soc.* **103**, 573). — F: 178—179° (ANDERSON, CHARLTON, HAWORTH, *Soc.* **1929**, 1334). $[\alpha]_D$: —86,7° (in Alkohol; c = 0,5) (I., Sc.).

[d-Glucoson]-tetrabenzoat-bis-phenylhydrazon, Phenyl-[tetrabenzoyl-d-glucosazon] $C_{46}H_{38}O_8N_4 = C_6H_5\cdot NH\cdot N:CH\cdot C(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot[CH(O\cdot CO\cdot C_6H_5)]_3\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Einw. von Benzoylchlorid auf Phenyl-d-glucosazon in Gegenwart von Chinolin in Chloroform (E. FISCHER, FREUDENBERG, *B.* **46**, 1134). — Gelbes amorphes Pulver. Sintert bei ca. 100°; F: ca. 130°; zersetzt sich bei ca. 140°. Leicht löslich in Aceton, Benzol, Chloroform und Äther, löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser. $[\alpha]^{20}_{weiß}$: —12,2° (in Acetylentetrachlorid; p = 0,9).

Phenylosazon des Fructosemonophosphats $C_{18}H_{23}O_7N_4P = (C_6H_5\cdot N_2H)_2C_6H_9O_3\cdot O\cdot PO_3H_2$ s. Ergw. Bd. I, S. 464.

[d-Glucoson]-phenylhydrazon-(2)-methylphenylhydrazon-(1) $C_{19}H_{24}O_4N_4 = C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot N{:}CH\cdot C({:}N\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot [CH(OH)]_3\cdot CH_2\cdot OH$ *(S. 226)*. *B.* In geringer Menge bei 3—4½-stündigem Erwärmen von 1 Mol Phenyl-d-glucosazon mit 10 Mol essigsaurem α-Methylphenylhydrazin in verd. Alkohol auf dem Wasserbad (ODDO, CESARIS, *G.* **44** I, 694; vgl. a. VOTOČEK, VONDRÁČEK, *B.* **37**, 3854).

[d-Glucoson]-phenylhydrazon-(1)-methylphenylhydrazon-(2) $C_{19}H_{24}O_4N_4 = C_6H_5\cdot NH\cdot N{:}CH\cdot C[{:}N\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_5]\cdot [CH(OH)]_3\cdot CH_2\cdot OH$ *(S. 226)*. *B.* Als Hauptprodukt bei 3—4½-stündigem Erwärmen von 1 Mol Phenyl-d-glucosazon mit 10 Mol essigsaurem α-Methylphenylhydrazin in verd. Alkohol auf dem Wasserbad (ODDO, CESARIS, *G.* **44** I, 694; vgl. dagegen VOTOČEK, VONDRÁČEK, *B.* **37**, 3854). — F: 192° (O., C.).

[d - Glucoson] - bis - methylphenylhydrazon, Methyl - phenyl - d - glucosazon, Methyl-phenyl-d-mannosazon, Methyl - phenyl - d - fructosazon $C_{20}H_{26}O_4N_4 = C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot N{:}CH\cdot C[{:}N\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_5]\cdot [CH(OH)]_3\cdot CH_2\cdot OH$ *(S. 226)*. F: 152—153° (BUCHNER, MEISENHEIMER, *B.* **45**, 1636).

Phenyl-d-gulosazon, Phenyl-d-idosazon, Phenyl-d-sorbosazon, d-Gulosazon, d-Idosazon, d-Sorbosazon $C_{18}H_{22}O_4N_4 = C_6H_5\cdot NH\cdot N{:}CH\cdot C({:}N\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot [CH(OH)]_3\cdot CH_2\cdot OH$. Ist im *Hptw.*, *S. 227* auf Grund der älteren Bezeichnung von d(+)-Gulose, d(+)-Idose und d(+)-Sorbose[1]) als l-Gulose, l-Idose, l-Sorbose als Phenyl-l-gulosazon, Phenyl-l-idosazon, Phenyl-l-sorbosazon bezeichnet. *B.* Aus Xylohexosamin (Ergw. Bd. III/IV, S. 459) und Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung auf dem Wasserbad (LEVENE, *J. biol. Chem.* **26**, 160). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 168° (korr.) (LE., LA FORGE, *J. biol. Chem.* **20**, 430), 173° (korr.) (LE.). Zersetzt sich bei 180° (korr.) (LE., LA F.), 185° (korr.) (LE.). Optische Eigenschaften der Krystalle: WRIGHT, *Am. Soc.* **38**, 1653. α_D (Anfangswert): +0,07°, (nach 24 Stunden): +0,5° (0,1 g in 2 cm³ Pyridin + 3 cm³ Alkohol; l = 5 cm) (LE., LA F.).

Phenyl - dl - gulosazon, Phenyl - dl - idosazon, Phenyl - dl - sorbosazon, Phenyl-β-acrosazon, dl-Gulosazon, dl-Idosazon, dl-Sorbosazon, β-Acrosazon $C_{18}H_{22}O_4N_4 = C_6H_5\cdot NH\cdot N{:}CH\cdot C({:}N\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot [CH(OH)]_3\cdot CH_2\cdot OH$ *(S. 227)*. *B.* Aus dl-Sorbose und Phenylhydrazin in verd. Essigsäure in Gegenwart von Natriumacetat auf dem Wasserbad (SCHMITZ, *B.* **46**, 2334). — Blättchen. F: 169—170° (Zers.). Unlöslich in Benzol, leicht löslich in Alkohol und Essigester.

Phenyl - d - galaktosazon, Phenyl - d - talosazon, Phenyl - d - tagatosazon, d-Galaktosazon, d-Talosazon, d-Tagatosazon $C_{18}H_{22}O_4N_4 = C_6H_5\cdot NH\cdot N{:}CH\cdot C({:}N\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot [CH(OH)]_3\cdot CH_2\cdot OH$ *(S. 228)*. *B.* Durch Einw. von Phenylhydrazin auf Chondrosamin (Ergw. Bd. III/IV, S. 459) in essigsaurer Lösung (LEVENE, *J. biol. Chem.* **26**, 151, 162). — F: 201° (korr.); zersetzt sich bei 202° (korr.) (LE., LA FORGE, *J. biol. Chem.* **20**, 430; LE.). Optische Eigenschaften der Krystalle: WRIGHT, *Am. Soc.* **38**, 1653. α_D (Anfangswert): +0,80°, (nach 24 Stunden): +0,34° (0,1 g in 2 cm³ Pyridin + 3 cm³ Alkohol; l = 5 cm) (LE., LA F.).

Phenyl-d-rhodeo-α-hexosazon, d-Rhodeohexosazon $C_{19}H_{24}O_4N_4 = C_6H_5\cdot NH\cdot N{:}CH\cdot C({:}N\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot [CH(OH)]_4\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Phenylhydrazin auf d-Rhodeo-α-hexose oder d-Rhodeo-β-hexose (KRAUZ, *B.* **43**, 488; *C.* **1911** II, 1216). — Goldgelbe Nadeln (aus Aceton). F: 231°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Aceton.

2.2′-Dioxy-3.3′-dimethoxy-benzil-bis-phenylhydrazon $C_{28}H_{26}O_4N_4 = [(CH_3\cdot O)(HO)C_6H_3\cdot C({:}N\cdot NH\cdot C_6H_5)\text{—}]_2$. *B.* Bei längerem Einleiten eines Luftstroms in eine Lösung von 2-Oxy-3-methoxy-benzaldehyd-phenylhydrazon in wäßrig-alkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbad (NOELTING, *A. ch.* [8] **19**, 504). — Rotbraunes Krystallpulver (aus Nitrobenzol + Alkohol + Ligroin). F: 210—211°.

5.6.5′.6′ - Tetramethoxy - diphenyl - dialdehyd - (3.3′) - bis - phenylhydrazon $C_{30}H_{30}O_4N_4 = [C_6H_5\cdot NH\cdot N{:}CH\cdot C_6H_2(O\cdot CH_3)_2\text{—}]_2$. *B.* Durch kurzes Kochen von 5.6.5′.6′-Tetramethoxy-diphenyl-dialdehyd-(3.3′) mit Phenylhydrazin in alkoh. Essigsäure (ELBS, LERCH, *J. pr.* [2] **93**, 4). — Hellgelbe Nadeln. F: 234°. Fast unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

Phenyl-d-glucoheptosazon, d-Glucoheptosazon $C_{19}H_{24}O_5N_4 = C_6H_5\cdot NH\cdot N{:}CH\cdot C({:}N\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot [CH(OH)]_4\cdot CH_2\cdot OH$ *(S. 230)*. Gelbe Nadeln. F: 210° (PHILIPPE, *A. ch.* [8] **26**, 322).

---

[1]) Zur Bezeichnung der Zucker vgl. ROSANOFF, *Am. Soc.* **28**, 119; FREUDENBERG, BRAUNS, *B.* **55**, 1344; WOHL, FREUDENBERG, *B.* **56**, 312.

Phenyl-d-mannoheptosazon, Phenyl-mannoketoheptosazon, d-Mannoheptosazon, Mannoketoheptosazon $C_{19}H_{24}O_5N_4 = C_6H_5\cdot NH\cdot N:CH\cdot C(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot [CH(OH)]_4\cdot CH_2\cdot OH$ *(S. 230)*. Citronengelbe monokline oder trikline Nadeln (WRIGHT, *J. biol. Chem.* **28**, 525). α_D (nach 15 Minuten): +0,78°, (nach 24 Stunden): +0,48° (0,1 g in 2 cm³ Pyridin + 3 cm³ Alkohol; l = 5 cm) (LA FORGE, *J. biol. Chem.* **28**, 520).

Phenyl-d-galaheptosazon, d-Galaheptosazon $C_{19}H_{24}O_5N_4 = C_6H_5\cdot NH\cdot N:CH\cdot C(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot [CH(OH)]_4\cdot CH_2\cdot OH$ *(S. 231)*. F: 222° (korr.) (LA FORGE, *J. biol. Chem.* **28**, 521). α_D (Anfangswert): +0,60°, (nach 48 Stunden): +0,40° (0,1 g in 4 cm³ Pyridin + 6 cm³ Alkohol; l = 10 cm).

Phenyl-sedoheptosazon, Sedoheptosazon $C_{19}H_{24}O_5N_4 = C_6H_5\cdot NH\cdot N:CH\cdot C(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot [CH(OH)]_4\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus Sedoheptose und essigsaurem Phenylhydrazin bei Zimmertemperatur (LA FORGE, HUDSON, *J. biol. Chem.* **30**, 65). — Krystalle (aus Methanol). F: 197° (unkorr.; Zers.).

[d-Gluco-α.α-octose]-phenylhydrazon $C_{14}H_{22}O_7N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot N:CH\cdot [CH(OH)]_6\cdot CH_2\cdot OH$ *(S. 231)*. Blättchen (aus Wasser). F: 203—204° (PHILIPPE, *A. ch.* [8] **26**, 355). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

Phenyl-d-gluco-α-octosazon, d-Gluco-α-octosazon $C_{20}H_{26}O_6N_4 = C_6H_5\cdot NH\cdot N:CH\cdot C(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot [CH(OH)]_5\cdot CH_2\cdot OH$ *(S. 232)*. F: 229—230° (PHILIPPE, *A. ch.* [8] **26**, 356).

[d-Gluco-α.α.α-nonose]-phenylhydrazon $C_{15}H_{24}O_8N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot N:CH\cdot [CH(OH)]_7\cdot CH_2\cdot OH$ *(S. 232)*. F: 224—225° (PHILIPPE, *A. ch.* [8] **26**, 366).

Phenyl-d-gluco-α.α-nonosazon, d-Gluco-α.α-nonosazon $C_{21}H_{28}O_7N_4 = C_6H_5\cdot NH\cdot N:CH\cdot C(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot [CH(OH)]_6\cdot CH_2\cdot OH$ *(S. 232)*. F: 244° (PHILIPPE, *A. ch.* [8] **26**, 366).

[d-Gluco-α.α.α.α-decose]-phenylhydrazon $C_{16}H_{26}O_9N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot N:CH\cdot [CH(OH)]_8\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus d-Gluco-α.α.α.α-decose und Phenylhydrazin in Essigsäure (PHILIPPE, *C. r.* **152**, 1775; *A. ch.* [8] **26**, 398). — Nadeln (aus Wasser). F: 228—229°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, ca. 3 Tle. lösen sich in 100 Tln. siedendem Wasser.

Phenyl-d-gluco-α.α.α-decosazon, d-Gluco-α.α.α-decosazon $C_{22}H_{30}O_8N_4 = C_6H_5\cdot NH\cdot N:CH\cdot C(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot [CH(OH)]_7\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Bei 5-stündigem Erwärmen von d-Gluco-α.α.α.α-decose mit essigsaurem Phenylhydrazin in Wasser auf dem Wasserbad (PHILIPPE, *C. r.* **152**, 1776; *A. ch.* [8] **26**, 399). — Gelbe Nadeln. F: ca. 278°. Sehr leicht löslich in heißem Wasser und in siedendem verdünntem Alkohol.

Kupplungsprodukte aus Phenylhydrazin und acyclischen sowie isocyclischen Monocarbonsäuren.

N'-Formyl-N-phenyl-hydrazin, β-Formyl-phenylhydrazin $C_7H_8ON_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot NH\cdot CHO$ *(S. 233)*. *B.* Geschwindigkeit der Bildung aus Phenylhydrazin und Ameisensäure in wäßr. Lösung bei 70°, 100° und 107—108° bei wechselnden Konzentrationen: JAROSCHY, *M.* **31**, 954. Durch Erhitzen von β-Formyl-α-acetyl-phenylhydrazin mit Kalilauge (BEHREND, REINSBERG, *A.* **377**, 209). — Liefert beim Erwärmen mit der äquimolekularen Menge Acetanhydrid auf dem Wasserbad β-Formyl-α-acetyl-phenylhydrazin (B., R., *A.* **377**, 207).

β-Phenyliminomethyl-phenylhydrazin bezw. Anilinomethylen-phenylhydrazin $C_{13}H_{13}N_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot NH\cdot CH:N\cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_5\cdot NH\cdot N:CH\cdot NH\cdot C_6H_5$ *(S. 233)*. *B.* {Durch Erhitzen von N.N'-Diphenyl-formamidin . . . (WALTHER, *J. pr.* [2] **53**, 470; ZWINGENBERGER, WALTHER, *J. pr.* [2] **57**, 223}; BUSCH, DIETZ, *J. pr.* [2] **91**, 326). In geringer Menge aus β-Formyl-phenylhydrazin und Anilin beim Erwärmen in Benzol in Gegenwart von Phosphorsäureanhydrid (B., D., *J. pr.* [2] **91**, 329). — F: 109,5° (B., D.). — Färbt sich im Licht durch Oxydation mit Luftsauerstoff gelb bis bräunlich (B., D.). Liefert bei der Oxydation mit Quecksilberoxyd in Benzol Benzolazoformaldehyd-anil (Syst. No. 2092) (B., D.). Gibt beim Erwärmen mit Benzaldehyd hauptsächlich Benzaldehyd-phenylhydrazon (B., D.).

N-Acetyl-N-phenyl-hydrazin, α-Acetyl-phenylhydrazin $C_8H_{10}ON_2 = C_6H_5\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot NH_2$ *(S. 236)*. *B.* Durch Verseifung von β-Formyl-α-acetyl-phenylhydrazin mit konz. Salzsäure (BEHREND, REINSBERG, *A.* **377**, 208). — Nadeln oder Blätter. F: 124° (B., R.). — Liefert beim Erhitzen mit Äthyljodid im Rohr auf 100° N-Acetyl-N-phenyl-hydrazin-jodäthylat (FRANZEN, KRAFT, *J. pr.* [2] **84**, 124). Gibt mit Brenztraubensäure kein Hydrazon (F., K.). Liefert mit Phenylsenföl die Verbindung $\begin{matrix} C_6H_5\cdot NH\cdot N:C—N\cdot C_6H_5 \\ S—C(CH_3)\cdot OH \end{matrix}$ (Syst. No. 4300) (BUSCH, Priv.-Mitt.; vgl. MCKEE, *Soc.* **107**, 1137).

N-Acetyl-N-phenyl-hydrazin-hydroxyäthylat, N-Äthyl-N-acetyl-N-phenyl-hydrazoniumhydroxyd $C_{10}H_{16}O_2N_2$ = $(C_6H_5)(C_2H_5)N(CO\cdot CH_3)(OH)\cdot NH_2$. — Jodid $C_{10}H_{15}ON_2\cdot I$. *B.* Durch Erhitzen von α-Acetyl-phenylhydrazin mit Äthyljodid im Rohr auf 100° (FRANZEN, KRAFT, *J. pr.* [2] **84**, 123). Gelbliche Krystalle (aus Alkohol). F: 201°.

Benzaldehyd-acetylphenylhydrazon $C_{15}H_{14}ON_2$ = $C_6H_5\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot N:CH\cdot C_6H_5$ *(S. 236)*. *B.* In geringer Ausbeute aus Benzaldehyd-phenylhydrazon durch Einw. von Acetanhydrid in Gegenwart von Zinkchlorid oder konz. Schwefelsäure bei Eiskühlung (LOCKEMANN, LUCIUS, *B.* **46**, 150; vgl. a. THIELE, *B.* **46**, 152 Anm. 1). — Nadeln (aus 20%iger Essigsäure und Ligroin). F: 121—122°. Löslich in heißem Petroläther, schwer löslich in heißem Wasser.

4-Nitro-benzaldehyd-acetylphenylhydrazon $C_{15}H_{13}O_3N_3$ = $C_6H_5\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$ *(S. 236)*. Absorptionsspektrum von 4-Nitro-benzaldehyd-acetylphenylhydrazon in Alkohol: HEWITT, JOHNSON, POPE, *Soc.* **105**, 366.

α.γ-Dioxo-β-acetylphenylhydrazono-α-phenyl-butan, Methylphenyltriketon-mono-acetylphenylhydrazon $C_{18}H_{16}O_3N_2$ = $C_6H_5\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot N:C(CO\cdot CH_3)\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus dem Benzoldiazoäther der Enolform des Diacetyl-benzoyl-methans (Syst. No. 2193) beim Kochen mit Toluol (AUWERS, *A.* **378**, 260). — Krystalle (aus Alkohol). F: 158°.

5-Brom-2-acetoxy-benzaldehyd-acetylphenylhydrazon $C_{17}H_{15}O_3N_2Br$ = $C_6H_5\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot N:CH\cdot C_6H_3Br\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$ *(S. 238)*. *B.* Durch Einw. von überschüssigem Acetylchlorid auf 5-Brom-salicylaldehyd-phenylhydrazon in Pyridin (TORREY, BREWSTER, *Am. Soc.* **35**, 442). — F: 135—136°.

Methyl-[4-nitro-1-acetoxy-naphthyl-(2)]-keton-acetylphenylhydrazon $C_{22}H_{19}O_5N_3$ = $C_6H_5\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot N:C(CH_3)\cdot C_{10}H_5(NO_2)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von Methyl-[4-nitro-1-oxy-naphthyl-(2)]-keton-phenylhydrazon mit Acetanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat (TORREY, BREWSTER, *Am. Soc.* **35**, 435). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 197—198°. Leicht löslich in Aceton, schwer in Benzol und Alkohol, unlöslich in Ligroin und Tetrachlorkohlenstoff.

1-[β-Acetyl-β-phenyl-hydrazino]-d-glucose-tetraacetat, Pentaacetylderivat der α-Form des [d-Glucose]-phenylhydrazons $C_{22}H_{28}O_{10}N_2$ = $C_6H_5\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot NH\cdot CH\cdot[CH(O\cdot CO\cdot CH_3)]_3\cdot CH\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$ (Brücke —O— zwischen dem ersten und letzten CH) *(S. 221)*. Zur Konstitution vgl. BEHREND, REINSBERG, *A.* **377**, 190, 191; CHARLTON, HAWORTH, PEAT, *Soc.* **1926**, 96. Das Mol.-Gew. wurde ebullioskopisch in Alkohol bestimmt (B., R.). — *B.* Durch Erhitzen äquimolekularer Mengen d-Glucose und α-Acetyl-phenylhydrazin mit Alkohol in Gegenwart von etwas Eisessig und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Acetanhydrid in Pyridin-Lösung bei 0°, neben [Pentaacetyl-d-glucose]-acetylphenylhydrazon (B., R., *A.* **377**, 209). — Existiert in zwei Formen mit den Schmelzpunkten 152—153° und 110—111°. Die niedrigerschmelzende Form geht beim Erhitzen auf 145—150° in die höherschmelzende über; die höherschmelzende Form geht bei längerem Kochen mit wasserfreiem Äther teilweise in die niedrigerschmelzende über (B., R., *A.* **377**, 195). Beide Formen haben dieselbe Drehung: $[\alpha]_D$: +17,5° (in Pyridin; p = 1); in Benzol besteht Mutarotation, Endwert der Drehung $[\alpha]_D$: +15° (c = 1,5) (B., R.). — Liefert bei der Einw. von 5%iger Salzsäure α-Acetyl-phenylhydrazin (B., R.). Gibt nach der Verseifung mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge bei der Umsetzung mit Benzaldehyd Benzaldehyd-acetylphenylhydrazon (B., R.).

[Pentaacetyl-d-glucose]-acetylphenylhydrazon $C_{24}H_{30}O_{11}N_2$ = $C_6H_5\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot N:CH\cdot[CH(O\cdot CO\cdot CH_3)]_4\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. Das Mol.-Gew. wurde ebullioskopisch in Alkohol bestimmt (BEHREND, REINSBERG, *A.* **377**, 210). — *B.* Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen d-Glucose und α-Acetyl-phenylhydrazin mit Alkohol in Gegenwart von etwas Eisessig und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Acetanhydrid in Pyridin-Lösung bei 0°, neben dem Pentaacetylderivat der α-Form des [d-Glucose]-phenylhydrazons (s. o.) (B., R., *A.* **377**, 209, 211). — Amorphe Masse. Leicht löslich in Äther. $[\alpha]_D$: +143° (in Pyridin; p = 0,8), +138° (in Benzol; p = 0,5). — Gibt bei der Einw. von 5%iger Salzsäure α-Acetyl-phenylhydrazin. Wird durch alkoh. $^1/_4$n-Kalilauge zu d-Glucose-phenylhydrazon, durch alkoh. $^1/_{20}$n-Kalilauge zu d-Glucose-acetylphenylhydrazon verseift.

N'-Formyl-N-acetyl-N-phenyl-hydrazin, β-Formyl-α-acetyl-phenylhydrazin $C_9H_{10}O_2N_2$ = $C_6H_5\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot NH\cdot CHO$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen β-Formyl-phenylhydrazin und Acetanhydrid auf dem Wasserbad (BEHREND, REINSBERG, *A.* **377**, 207). — Krystalle. F: 77—78°. — Liefert bei der Verseifung mit konz. Salzsäure α-Acetyl-phenylhydrazin, mit Kalilauge β-Formyl-phenylhydrazin.

N'-Acetyl-N-phenyl-hydrazin, β-Acetyl-phenylhydrazin $C_8H_{10}ON_2$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$ *(S. 241)*. *B.* Geschwindigkeit der Bildung aus Phenylhydrazin und Essigsäure verschiedener Konzentration bei 100°: JAROSCHY, *M.* **31**, 954. β-Acetyl-phenylhydrazin entsteht aus Phenylhydrazin und Diacetamid in wäßr. Lösung bei Zimmertemperatur

(BRUNNER, *M.* **36**, 530). — Geschwindigkeit der Diffusion in Methanol bei 18°: THOVERT, *C. r.* **150**, 270; *Ann. Physique* [9] **2**, 419. — Wird durch siedendes Wasser nur sehr langsam verseift (J., *M.* **31**, 966). Die Kaliumverbindung gibt beim Kochen mit Chinolin Oxindol (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 218727; *C.* **1910** I, 876; *Frdl.* **9**, 968). β-Acetyl-phenylhydrazin liefert bei kurzem Erwärmen mit überschüssigem Acetanhydrid (MICHAELIS, SCHMIDT, *A.* **252**, 303) oder bei 2—3-tägiger Einw. von Acetanhydrid in Pyridin bei 0° (BEHREND, REINSBERG, *A.* **377**, 202) α.β-Diacetyl-phenylhydrazin. Gibt beim Erhitzen mit Acetamid 1-Phenyl-3.5-dimethyl-1.2.4-triazol (Syst. No. 3798) (PELLIZZARI, *G.* **41** II, 39).

β-[α-Imino-äthyl]-phenylhydrazin bezw. **[α-Amino-äthyliden]-phenylhydrazin** $C_8H_{11}N_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot CH_3$ bezw. $C_6H_5\cdot NH\cdot N:C(NH_2)\cdot CH_3$, **ω-Phenyl-acetamidrazon** *(S. 243)*. *B.* Das Hydrochlorid entsteht durch Einw. von verd. Salzsäure auf das Phenylhydrazon des 1(oder 3)-Phenyl-3(oder 1)-acetyl-triazens-(1) (Syst. No. 2228) (DIMROTH, MERZBACHER, *B.* **43**, 2901). — $C_8H_{11}N_3 + HCl + {}^1/_2H_2O$. Krystalle (aus Alkohol + Äther).

N'-Chloracetyl-N-methyl-N-phenyl-hydrazin, β-Chloracetyl-α-methyl-phenylhydrazin $C_9H_{11}ON_2Cl = C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2Cl$. *B.* Durch Erhitzen von Chloracetylchlorid mit α-Methyl-phenylhydrazin in trocknem Benzol (FOLPMERS, *R.* **34**, 68). — Nadeln (aus Essigester + Petroläther). F: 75°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Aceton, schwer in Wasser und Petroläther. — Gibt mit alkoh. Kalilauge 1.4-Bis-methylanilino-2.5-dioxo-piperazin(?) (Syst. No. 3587).

N'-Acetyl-N.N-diphenyl-hydrazin $C_{14}H_{14}ON_2 = (C_6H_5)_2N\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$ *(S. 244)*. F: 186—187,5° (STOBBE, ROSENBURG, *J. pr.* [2] **86**, 232).

N-Acetyl-N.N'-diphenyl-hydrazin, N-Acetyl-hydrazobenzol $C_{14}H_{14}ON_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot N(C_6H_5)\cdot CO\cdot CH_3$ *(S. 244)*. Zerfällt beim Erhitzen in Anilin, Acetanilid und Azobenzol (CHATTAWAY, ALDRIDGE, *Soc.* **99**, 408; vgl. a. STERN, *B.* **17**, 380). Gibt mit Äthylnitrit und alkoh. Salzsäure N'-Nitroso-N-acetyl-hydrazobenzol (NOMBLOT, *C. r.* **150**, 339; *Bl.* [4] **7**, 673).

[α-Äthoxy-äthyliden]-phenylhydrazin, Essigsäureäthylester-phenylhydrazon $C_{10}H_{14}ON_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot N:C(O\cdot C_2H_5)\cdot CH_3$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen Acetiminoäthyläther (Ergw. Bd. II, S. 83) und Phenylhydrazin-hydrochlorid in Äther + Wasser (E. SCHMIDT, *B.* **47**, 2546, 2549). — Bernsteingelbes Öl. Kp_{13}: 145—147°. Färbt sich an der Luft rotbraun. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, schwer in Wasser. — Wird durch verd. Säuren in das entsprechende Salz des Phenylhydrazins und Essigester gespalten.

[α-Amino-äthyliden]-phenylhydrazin $C_8H_{11}N_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot N:C(NH_2)\cdot CH_3$ ist desmotrop mit β-[α-Imino-äthyl]-phenylhydrazin $C_6H_5\cdot NH\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot CH_3$, s. o.

[α-Nitro-äthyliden]-phenylhydrazin, „Nitroacetaldehyd-phenylhydrazon" (Benzolazo-nitroäthan) $C_8H_9O_2N_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot N:C(NO_2)\cdot CH_3$ *(S. 245)*. *B.* Aus dem Natriumsalz der α-Nitro-propionsäure und Benzoldiazoniumsulfat in Wasser (STEINKOPF, SUPAN, *B.* **43**, 3249). — F: 136,5°.

N.N'-Diacetyl-N-phenyl-hydrazin, α.β-Diacetyl-phenylhydrazin $C_{10}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$ *(S. 245)*. *B.* Aus β-Acetyl-phenylhydrazin und Essigsäureanhydrid in Pyridin unter Eiskühlung (BEHREND, REINSBERG, *A.* **377**, 203).

N'-Acetyl-N-chloracetyl-N-phenyl-hydrazin, β-Acetyl-α-chloracetyl-phenylhydrazin $C_{10}H_{11}O_2N_2Cl = C_6H_5\cdot N(CO\cdot CH_2Cl)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$ *(S. 246)*. — Verbindung mit Hexamethylentetramin s. Ergw. Bd. I, S. 317.

N'-Propionyl-N-phenyl-hydrazin, β-Propionyl-phenylhydrazin $C_9H_{12}ON_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot C_2H_5$ *(S. 246)*. *B.* Geschwindigkeit der Bildung aus Phenylhydrazin und Propionsäure verschiedener Konzentration bei 100°: JAROSCHY, *M.* **31**, 954. — Die durch Einw. von Natriummethylat- oder -äthylat erhaltene Natriumverbindung liefert beim Erhitzen 3-Methyl-oxindol (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 218727; *C.* **1910** I, 876; *Frdl.* **9**, 968).

[α-Methoxy-propyliden]-phenylhydrazin, Propionsäuremethylester-phenylhydrazon $C_{10}H_{14}ON_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot N:C(O\cdot CH_3)\cdot C_2H_5$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen von Phenylhydrazin-hydrochlorid und (nicht näher beschriebenem) Propioniminomethyläther in Äther + Wasser (E. SCHMIDT, *B.* **47**, 2550). — Hellgelb. Kp_{12}: 148° (geringe Zersetzung); $Kp_{0,3}$: 88—89°.

N'-Butyryl-N-phenyl-hydrazin, β-Butyryl-phenylhydrazin $C_{10}H_{14}ON_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_2H_5$ *(S. 247)*. *B.* Geschwindigkeit der Bildung aus Phenylhydrazin und Buttersäure in wäßr. Lösung bei 100°: JAROSCHY, *M.* **31**, 956.

N'-Isobutyryl-N-phenyl-hydrazin, β-Isobutyryl-phenylhydrazin $C_{10}H_{14}ON_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot CH(CH_3)_2$ *(S. 247)*. *B.* Geschwindigkeit der Bildung aus Phenylhydrazin und Isobuttersäure in wäßr. Lösung bei 100°: JAROSCHY, *M.* **31**, 956.

N'-[γ-Chlor-n-valeryl]-N-phenyl-hydrazin, γ-Chlor-n-valeriansäure-phenyl-hydrazid $C_{11}H_{15}ON_2Cl = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHCl \cdot CH_3$. *B.* Aus γ-Chlor-n-valeriansäurechlorid und Phenylhydrazin in Äther (WOHLGEMUTH, *C. r.* **158**, 1578; *A. ch.* [9] **2**, 304). — Nadeln (aus Essigester). F: 100°. Fast unlöslich in kaltem Alkohol und kaltem Benzol, leicht löslich in heißem Alkohol und heißem Benzol. — Verharzt beim Erhitzen auf 150—200°.

N-Benzoyl-N-phenyl-hydrazin, α-Benzoyl-phenylhydrazin $C_{13}H_{12}ON_2 = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot NH_2$ *(S. 250)*. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die kalte alkoholische Lösung von Acetaldehyd-benzoylphenylhydrazon (LOCKEMANN, *B.* **43**, 2226). {Beim Kochen von β-Acetyl-α-benzoyl-phenylhydrazin ... (WIDMAN, *B.* **26**, 947; *Nova Acta Reg. Soc. Scient. Upsal.* [3] **16**}; PELLIZZARI, *G.* **41** II, 38). — Gibt mit rotem 4-Methyl-benzochinon-(1.2) in Chloroform 2-Benzoyloxy-4-methyl-azobenzol (MCPHERSON, BOORD, *Am. Soc.* **33**, 1529). Liefert beim Erhitzen mit Benzamid 1.3.5-Triphenyl-1.2.4-triazol (Syst. No. 3813) (P.).

α-[α-Phenylimino-benzyl]-phenylhydrazin $C_{19}H_{17}N_3 = C_6H_5 \cdot N(NH_2) \cdot C(C_6H_5){:}N \cdot C_6H_5$ *(S. 251)*. *B.* Zur Bildung aus Phenylhydrazin und N-Phenyl-benzimidchlorid vgl. BUSCH, RUPPENTHAL, *B.* **43**, 3006. — Löst sich in verd. Essigsäure. — Liefert mit Benzaldehyd in Alkohol Benzaldehyd-[(α-phenylimino-benzyl)-phenylhydrazon] (S. 66); bei der Reaktion in Benzol erhält man Benzanilid. Bei der Einw. von Phosgen in Benzol entsteht die Verbindung der nebenstehenden Formel (Syst. No. 4671).

$C_6H_5 \cdot N$——N
$C_6H_5 \cdot C <^{O}_{N} > C$
C_6H_5

N-[4-Chlor-benzoyl]-N-phenyl-hydrazin, α-[4-Chlor-benzoyl]-phenylhydrazin $C_{13}H_{11}ON_2Cl = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot C_6H_4Cl) \cdot NH_2$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die kalte Lösung von Acetaldehyd-[(4-chlor-benzoyl)-phenylhydrazon] in Alkohol (LOCKEMANN, *B.* **43**, 2230). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 128—129°. — $C_{13}H_{11}ON_2Cl + HCl$. Nadeln (aus wäßrig-alkoholischer Salzsäure). F: 192—193°.

N-[3-Nitro-benzoyl]-N-phenyl-hydrazin, α-[3-Nitro-benzoyl]-phenylhydrazin $C_{13}H_{11}O_3N_3 = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot NH_2$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die kalte Lösung von Acetaldehyd-[(3-nitro-benzoyl)-phenylhydrazon] in Alkohol (LOCKEMANN, *B.* **43**, 2228). — Gelbliche Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 123—124°. Ziemlich leicht löslich in Methanol, Alkohol und Benzol, sehr schwer in Äther. — $C_{13}H_{11}O_3N_3 + HCl$. Gelbliche Nadeln (aus wäßrig-alkoholischer Salzsäure). F: 176—177° (Zers.).

N-[4-Nitro-benzoyl]-N-phenyl-hydrazin, α-[4-Nitro-benzoyl]-phenylhydrazin $C_{13}H_{11}O_3N_3 = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot NH_2$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die kalte Lösung von Acetaldehyd-[(4-nitro-benzoyl)-phenylhydrazon] in Alkohol (LOCKEMANN, *B.* **43**, 2227). — Hellgelbe Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 141—142°. Ziemlich leicht löslich in Methanol, Alkohol und Benzol, schwer in Äther. — $C_{13}H_{11}O_3N_3 + HCl$. Hellgelbe Nadeln (aus alkoh. Salzsäure). Sintert bei ca. 183°. F: 195° bis 196° (Zers.). Unlöslich in Chloroform, Äther, Benzol und Ligroin, ziemlich leicht löslich in Methanol und Alkohol, ziemlich schwer in Wasser; wird beim Lösen teilweise gespalten.

Acetaldehyd-benzoylphenylhydrazon $C_{15}H_{14}ON_2 = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot N{:}CH \cdot CH_3$ *(S. 251)*. Tafeln und Würfel (aus verd. Alkohol). F: 90—91° (LOCKEMANN, *B.* **43**, 2226). — Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die kalte alkoholische Lösung entsteht das Hydrochlorid des α-Benzoyl-phenylhydrazins.

Acetaldehyd-[(4-chlor-benzoyl)-phenylhydrazon] $C_{15}H_{13}ON_2Cl = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot C_6H_4Cl) \cdot N{:}CH \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von 4-Chlor-benzoylchlorid auf Acetaldehyd-phenylhydrazon in trocknem Pyridin + Äther (LOCKEMANN, *B.* **43**, 2228). — Krystallisiert aus Ligroin oder Petroläther in gelben Tafeln und in farblosen (unbeständigen) Prismen; beim Umkrystallisieren aus verd. Alkohol erhält man die farblose Form allein. Beide Formen schmelzen bei 90—91° und sind leicht löslich in Methanol, Alkohol, Äther, Benzol, heißem Ligroin und heißem Petroläther.

Acetaldehyd-[(3-nitro-benzoyl)-phenylhydrazon] $C_{15}H_{13}O_3N_3 = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot N{:}CH \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von 3-Nitro-benzoylchlorid auf Acetaldehyd-phenylhydrazon in trocknem Pyridin + Äther (LOCKEMANN, *B.* **43**, 2228). — Gelbliche Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 124—125°. Ziemlich leicht löslich in Methanol, Alkohol und Benzol, schwer in Äther.

Acetaldehyd-[(4-nitro-benzoyl)-phenylhydrazon] $C_{15}H_{13}O_3N_3 = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot N{:}CH \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von 4-Nitro-benzoylchlorid auf Acetaldehyd-phenylhydrazon in trocknem Pyridin + Äther (LOCKEMANN, *B.* **43**, 2226). — Hellgelbe Prismen (aus verd. Alkohol oder aus Alkohol + Äther). F: 116—117°. Leicht löslich in Benzol, ziemlich schwer in kaltem Methanol und Alkohol, fast unlöslich in Äther.

Benzaldehyd-[(α-phenylimino-benzyl)-phenylhydrazon] $C_{26}H_{21}N_3 = C_6H_5 \cdot N(N:CH \cdot C_6H_5) \cdot C(C_6H_5):N \cdot C_6H_5$. *B.* Aus α-[α-Phenylimino-benzyl]-phenylhydrazin (S. 65) und Benzaldehyd in Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur (BUSCH, RUPPENTHAL, *B.* **43**, 3007). — Nadeln (aus Alkohol). Wird bei ca. 155° gelb; F: 159—160°. Leicht löslich in Benzol, Äther und siedendem Alkohol. — Spaltet beim Erwärmen mit verd. Schwefelsäure Benzaldehyd ab.

3-Nitro-benzaldehyd-[(α-phenylimino-benzyl)-phenylhydrazon] $C_{26}H_{20}O_2N_4 = C_6H_5 \cdot N(N:CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot C(C_6H_5):N \cdot C_6H_5$. *B.* Aus α-[α-Phenylimino-benzyl]-phenylhydrazin und 3-Nitro-benzaldehyd beim Kochen in Alkohol (BUSCH, RUPPENTHAL, *B.* **43**, 3008). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 173°. Leicht löslich in Chloroform, löslich in Benzol, schwer löslich in Äther und Alkohol.

Diacetyl-bis-benzoylphenylhydrazon $C_{30}H_{26}O_2N_4 = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot N:C(CH_3) \cdot C(CH_3):N \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Diacetyl und salzsaurem α-Benzoyl-phenylhydrazin in methylalkoholischer Lösung (AUWERS, *A.* **378**, 255). — Nadeln (aus Eisessig). F: 249°. Schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln.

[d-Campher]-chinon-benzoylphenylhydrazon-(3) $C_{23}H_{24}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Campherchinon und salzsaurem α-Benzoyl-phenylhydrazin in Methanol auf dem Wasserbad (AUWERS, *A.* **378**, 253). — Nadeln (aus Alkohol). F: 153°. Leicht löslich in Methanol, Alkohol, Eisessig und Benzol, schwer in Ligroin. — Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig Benzanilid. Wird durch alkoh. Kalilauge schon in der Kälte verseift.

$$\begin{array}{l} H_2C - C(CH_3) - CO \\ \quad | \qquad C(CH_3)_2 \qquad | \\ H_2C - CH \text{———} C:N \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_5 \end{array}$$

p-Xylochinon-mono-benzoylphenylhydrazon $C_{21}H_{18}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot N:C<{C(CH_3):CH \atop CH:C(CH_3)}>CO$. *B.* Aus p-Xylochinon und salzsaurem α-Benzoyl-phenylhydrazin in Wasser (v. AUWERS, MICHAELIS, *B.* **47**, 1303). — Krystallisiert aus Ligroin in gelben Prismen, die bei 122—124° schmelzen und bei weiterem Erhitzen in orangefarbene Krystalle vom Schmelzpunkt 154—155° übergehen. Die stabile orangefarbene Modifikation erhält man auch bei der Krystallisation aus Äther oder verd. Methanol oder beim Befeuchten der gelben Form mit Äther. — Geht beim Erwärmen mit alkoh. Natronlauge in 4-Oxy-2.5-dimethyl-azobenzol über. Über Versuche zur Umlagerung in 4-Benzoyloxy-2.5-dimethylazobenzol durch Einw. von Natriumhydroxyd in Äther oder von schwacher alkoholischer Natronlauge bei Zimmertemperatur vgl. v. AU., M.

Acenaphthenchinon-mono-benzoylphenylhydrazon $C_{25}H_{16}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen von Acenaphthenchinon und salzsaurem α-Benzoyl-phenylhydrazin in Alkohol bis zum Sieden (AUWERS, *A.* **378**, 252). — Orangerote Nadeln (aus Alkohol oder Aceton). F: 170°. Leicht löslich in Chloroform, ziemlich leicht in Alkohol und Eisessig, schwer in Äther und Ligroin. — Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig Benzanilid. Wird durch Ammoniak, Sodalösung oder Anilin schon in der Kälte zu Acenaphthenchinon-monophenylhydrazon verseift.

$$C_6H_5 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot N:C \text{—} \quad \\ OC \text{—}$$

Benzil-mono-benzoylphenylhydrazon $C_{27}H_{20}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot N:C(C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Kochen äquimolekularer Mengen von Benzil und salzsaurem α-Benzoyl-phenylhydrazin in Methanol (AUWERS, *A.* **378**, 255). — Nadeln (aus Ligroin). F: 176°. Löslich in Alkohol, ziemlich schwer löslich in Ligroin, schwer in Eisessig. — Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig Benzanilid. — Färbt sich auf Zusatz von Laugen carminrot.

Anthrachinon-mono-benzoylphenylhydrazon $C_{27}H_{18}O_2N_2 = OC<{C_6H_4 \atop C_6H_4}>C:N \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 10.10-Dibrom-anthron-(9) und α-Benzoyl-phenylhydrazin in siedendem Alkohol in Gegenwart von Natriumcarbonat (K. H. MEYER, ZAHN, *A.* **396**, 162). — Orangegelbe Krystalle (aus Benzin). F: 172—173° (Rotfärbung). Ziemlich leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln, schwer in Äther und Ligroin. Die verd. Lösungen sind gelb, die konzentrierteren rötlichgelb. — Wird durch alkoh. Kalilauge schon in der Kälte unter Bildung von Benzoesäure und ms-Benzolazo-anthranol (S. 46) verseift. Wird durch Kochen mit verd. Essigsäure oder verd. alkoholischer Salzsäure in Anthrachinon und α-Benzoyl-phenylhydrazin gespalten. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe.

3-Benzoylphenylhydrazon des Pentantrions-(2.3.4), β.δ-Dioxo-γ-benzoylphenylhydrazono-pentan $C_{18}H_{16}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot N:C(CO \cdot CH_3)_2$ (*S. 253*). *B.* Aus dem 3-Phenylhydrazon des Pentantrions-(2.3.4) und Benzoylchlorid in Natronlauge (AUWERS, *A.* **378**, 257). — Liefert bei der Reduktion mit Zink und Eisessig Benzanilid. Wird durch alkoh. Alkali schon in der Kälte verseift.

Salicylaldehyd-benzoylphenylhydrazon $C_{20}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$ *(S. 254)*. *B.* Aus 2-Benzoyloxy-benzaldehyd-benzoylphenylhydrazon durch Einw. von alkoh. Kalilauge bei Zimmertemperatur oder von alkoh. Ammoniak auf dem Wasserbad (LOCKEMANN, LUCIUS, *B.* **46**, 1020). — Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 169—170°. Leicht löslich in Methanol, Alkohol, Äther, Eisessig und Benzol, schwerer in Petroläther und Ligroin. — Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig 2-Oxy-benzylamin und Benzanilid. — Gibt mit Eisenchlorid in Alkohol eine dunkelblaugrüne Färbung.

2-Benzoyloxy-benzaldehyd-benzoylphenylhydrazon, Benzoylsalicylaldehyd-benzoylphenylhydrazon $C_{27}H_{20}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$ *(S. 254)*. *B.* Aus Salicylaldehyd-phenylhydrazon und 2 Mol Benzoylchlorid in Pyridin + Äther (LOCKEMANN, LUCIUS, *B.* **46**, 1018) oder aus Salicylaldehyd-phenylhydrazon und 2,5 Mol Benzoylchlorid in Natronlauge (Lo., Lu.). — Krystalle (aus Toluol + Ligroin). F: 170—171°. — Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig auf dem Wasserbad Benzanilid und N-[2-Oxy-benzyl]-benzamid. Wird durch alkoh. Kalilauge bei Zimmertemperatur oder durch alkoh. Ammoniak auf dem Wasserbad zu Salicylaldehyd-benzoylphenylhydrazon, bei kurzem Erwärmen mit alkoh. Kalilauge zu Salicylaldehyd-phenylhydrazon verseift.

N'-Acetyl-N-benzoyl-N-phenyl-hydrazin, β-Acetyl-α-benzoyl-phenylhydrazin $C_{15}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ *(S. 254)*. *B.* Aus β-Acetyl-phenylhydrazin und Benzoylchlorid in siedendem Benzol (PELLIZZARI, *G.* **41** II, 38).

N'-Acetyl-N-[4-nitro-benzoyl]-N-phenyl-hydrazin, β-Acetyl-α-[4-nitro-benzoyl]-phenylhydrazin $C_{15}H_{13}O_4N_3 = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von α-[4-Nitro-benzoyl]-phenylhydrazin mit Acetanhydrid (LOCKEMANN, *B.* **43**, 2227). — Hellgelbe Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 184—185°. Leicht löslich in Alkohol und Methanol, schwer in Äther und Benzol.

N'-Benzoyl-N-phenyl-hydrazin, β-Benzoyl-phenylhydrazin $C_{13}H_{12}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ *(S. 255)*. *B.* Durch Erhitzen von Dibenzamid mit Phenylhydrazin auf 150° (WOLCHOWE, *M.* **37**, 480). Durch Behandeln von α-Nitroso-β-benzoyl-phenylhydrazin mit Zinnchlorür und wäßrig-alkoholischer Salzsäure (THIELE, SIEGLITZ, *A.* **375**, 335). Durch Einw. von Benzaldehyd auf das Kaliumsalz der Benzolazoameisensäure (Syst. No. 2092) in siedender wäßrig-alkoholischer Lösung (ANGELI, *R. A. L.* [5] **26** I, 97; *G.* **47** I, 222). — Absorptionsspektrum der alkoh. Lösung: MERRIMAN, *Soc.* **103**, 1848. — Gibt beim Erhitzen mit Benzamid 1.3.5-Triphenyl-1.2.4-triazol (Syst. No. 3813) (PELLIZZARI, *G.* **41** II, 37).

β-[α-Phenylimino-benzyl]-phenylhydrazin bezw. [α-Anilino-benzal]-phenylhydrazin $C_{19}H_{17}N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot C(C_6H_5):N \cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_5 \cdot NH \cdot N:C(C_6H_5) \cdot NH \cdot C_6H_5$ *(S. 256)*. *B.* Zur Bildung aus N-Phenyl-benzimidchlorid und Phenylhydrazin vgl. BUSCH, RUPPENTHAL, *B.* **43**, 3006. — Unlöslich in verd. Essigsäure. — Gibt bei der Oxydation mit Quecksilberoxyd in Alkohol ω-Benzolazo-ω-phenylimino-toluol (Syst. No. 2092). Liefert beim Erwärmen mit Formaldehyd in alkoh. Lösung 1.3.4-Triphenyl-1.2.4-triazolin; reagiert analog mit Benzaldehyd.

N'-[2-Brom-benzoyl]-N-phenyl-hydrazin, β-[2-Brom-benzoyl]-phenylhydrazin $C_{13}H_{11}ON_2Br = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4Br$. *B.* Durch Einw. von Phenylhydrazin auf 2-Brom-benzoylcyanid in Äther (WISLICENUS, M. FISCHER, *B.* **43**, 2241). — Nadeln (aus Alkohol). F: 190—198°. — Gibt mit konz. Schwefelsäure und wenig Eisenchlorid eine intensiv-violette Färbung.

N'-[2-Nitro-benzoyl]-N-phenyl-hydrazin, β-[2-Nitro-benzoyl]-phenylhydrazin $C_{13}H_{11}O_3N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ *(S. 257)*. Liefert, in Äther suspendiert, beim Einleiten von nitrosen Gasen [2-Nitro-benzoyl]-phenyl-diimid (Syst. No. 2092) (GASTALDI, *G.* **41** II, 319).

N'-[3-Nitro-benzoyl]-N-phenyl-hydrazin, β-[3-Nitro-benzoyl]-phenylhydrazin $C_{13}H_{11}O_3N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ *(S. 257)*. Löslich in heißem Alkohol, schwer löslich in kaltem Alkohol, fast unlöslich in Äther, Benzol und Chloroform (GASTALDI, *G.* **41** II, 320). — Liefert, in Äther suspendiert, beim Einleiten von nitrosen Gasen [3-Nitro-benzoyl]-phenyl-diimid.

N'-[4-Nitro-benzoyl]-N-phenyl-hydrazin, β-[4-Nitro-benzoyl]-phenylhydrazin $C_{13}H_{11}O_3N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ *(S. 257)*. Liefert, in Äther suspendiert, mit nitrosen Gasen [4-Nitro-benzoyl]-phenyl-diimid (GASTALDI, *G.* **41** II, 321).

N-Benzoyl-N.N'-diphenyl-hydrazin, N-Benzoyl-hydrazobenzol $C_{19}H_{16}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_5$ *(S. 258)*. *B.* In geringer Menge aus Azobenzol und Benzaldehyd beim Erhitzen auf ca. 110° (STOLLÉ, *B.* **45**, 289). — Liefert bei der Einw. von Äthylnitrit und alkoh. Salzsäure N'-Nitroso-N-benzoyl-hydrazobenzol (NOMBLOT, *C. r.* **150**, 339; *Bl.* [4] **7**, 674).

[α-Nitro-benzal]-phenylhydrazin, „Phenylnitroformaldehyd-phenylhydrazon" (Benzolazo-phenylnitromethan) $C_{13}H_{11}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N:C(NO_2) \cdot C_6H_5$ *(S. 259)*. *B.* Aus α-Nitroso-β-benzal-phenylhydrazin beim Aufbewahren in äther. Lösung (BUSCH, KUNDER, *B.* **49**, 223). — Spaltet beim Erhitzen Stickstoffdioxyd ab (CIUSA, TOSCHI, *R. A. L.* [5] **22** II, 493 Anm. 2; C., BENELLI, *R. A. L.* [5] **24** II, 20). Liefert beim Kochen in trocknem Xylol außer Stickstoffdioxyd eine farblose Verbindung $C_{21}H_{19}O_2N_3$, die bei 170° schmilzt und bei der Hydrolyse Phenylhydrazin liefert, und eine rote Substanz vom Schmelzpunkt 195° (C., B.).

S. 259, Textzeile 22 v. u. statt „90δ" lies „30δ".

N.N'-Dibenzoyl-N-phenyl-hydrazin, α.β-Dibenzoyl-phenylhydrazin $C_{20}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ *(S. 261)*. *Darst.* Man fügt zu 10 g Phenylhydrazin in 150 cm³ Benzol allmählich 21,5 g Benzoylchlorid und kocht die Lösung 10 Stdn. (PELLIZZARI, *G.* **41** II, 38). — Beim Einleiten von Ammoniak in die Schmelze bei 280° entsteht u. a. 1.3.5-Triphenyl-1.2.4-triazol (Syst. No. 3813).

N.N'-Dibenzoyl-N.N'-diphenyl-hydrazin, N.N'-Dibenzoyl-hydrazobenzol $C_{26}H_{20}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$ *(S. 261)*. Ein Produkt vom Schmelzpunkt 55°, dem SIMONYI (*B.* **47**, 2662) diese Konstitution zuschreibt, wurde beim Erhitzen äquimolekularer Mengen Hydrazobenzol und Benzoesäureanhydrid auf 140° erhalten. Dieses Produkt liefert beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid im Rohr auf 138° eine olivfarbene Verbindung $C_{26}H_{20}N_2Cl_4$ (F: 85°), beim Erwärmen mit rauchender Salpetersäure und Eisessig auf 90° eine zinnoberrote Verbindung $C_{26}H_{18}O_6N_4$ (F: 140°) (S.).

α-[α-Phenylhydrazono-benzyl]-β-benzoyl-phenylhydrazin, N^α.N^β'-Diphenyl-N^β-benzoyl-benzhydrazidin $C_{26}H_{22}ON_4 = C_6H_5 \cdot N[C(C_6H_5):N \cdot NH \cdot C_6H_5] \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Einw. von Sauerstoff auf Benzaldehyd-phenylhydrazon in Alkohol in Gegenwart von Eisessig, neben anderen Produkten (BUSCH, KUNDER, *B.* **49**, 2348) oder in größerer Menge bei der Oxydation von Benzaldehyd-phenylhydrazon in einer gesättigten alkoholischen Lösung von β-Benzoyl-phenylhydrazin in Gegenwart von etwas Eisessig (B., K., *B.* **49**, 2351). Durch Umlagerung von 2.3-Diphenyl-1-benzal-4-benzoyl-tetrazan (Syst. No. 2244) in essigsaurer alkoholischer Suspension (B., K.). — Benzolhaltige Nadeln (aus Benzol). Schmilzt bei 65° unter Abgabe von Benzol. Schwach gelbliche Blätter mit 1 Mol Alkohol (aus Alkohol), die bei 110° Alkohol abgeben und an der Luft verwittern. Lösungsmittelfreie Nadeln oder Säulen (aus verd. Alkohol). F: 177° (Zers.). Leicht löslich in Äther, Benzol und Chloroform, löslich in siedendem Alkohol, ziemlich schwer löslich in Petroläther. Löst sich leicht in alkoh. Kalilauge. — Gibt beim Kochen mit wäßrig-alkoholischer Schwefelsäure α.β-Dibenzoyl-phenylhydrazin und Phenylhydrazin. Liefert mit Natriumnitrit in essigsaurer Lösung N^β'-Nitroso-N^α.N^β'-diphenyl-N^β-benzoyl-benzhydrazidin (Syst. No. 2067). — Gibt mit konz. Schwefelsäure und wenig Eisenchlorid eine violette Färbung.

N'-[2.4-Dinitro-phenacetyl]-N-phenyl-hydrazin, 2.4-Dinitro-phenylessigsäure-phenylhydrazid $C_{14}H_{12}O_5N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Aus 2.4-Dinitrophenylessigsäurechlorid und Phenylhydrazin (PFEIFFER, *A.* **412**, 301). — Hellgelbe Nadeln. F: 174—176°. Die Lösung in alkoh. Kalilauge ist undurchsichtig violett.

[α-Nitro-γ-phenyl-propyliden]-phenylhydrazin, „Nitrohydrozimtaldehyd-phenylhydrazon" (γ-Benzolazo-γ-nitro-α-phenyl-propan) $C_{15}H_{15}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N:C(NO_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. Rote Nadeln. F: 133—134° (v. BRAUN, KRUBER, *B.* **45**, 396).

N'-[3.5-Dinitro-2.4.6-trimethyl-benzoyl]-N-phenyl-hydrazin, β-[3.5-Dinitro-2.4.6-trimethyl-benzoyl]-phenylhydrazin $C_{16}H_{16}O_5N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot C_6(NO_2)_2(CH_3)_3$ *(S. 263)*. Vgl. darüber a. KUNCKELL, *C.* **1913** I, 1770.

Kupplungsprodukte aus Phenylhydrazin und acyclischen sowie isocyclischen Polycarbonsäuren.

Oxalsäure-amid-phenylhydrazid, Oxamidsäure-phenylhydrazid $C_8H_9O_2N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH_2$ *(S. 264)*. *B.* Aus Oxamidsäureazid und Phenylhydrazin in kaltem Äther (CURTIUS, *J. pr.* [2] **91**, 429). Durch Einw. von Phenylhydrazin auf N-Äthoxalyl-acetylacetonamin (Ergw. Bd. II, S. 237) oder auf Benzoylaceton-äthoxalylimid (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 367) in Alkohol (BENARY, REITER, SOENDEROP, *B.* **50**, 85, 86). Durch Erwärmen von β-Oxalamino-crotonsäureäthylester oder β-[Äthoxalylamino]-crotonsäure-äthylester (Ergw. Bd. III/IV, S. 229) mit Phenylhydrazin in 50%iger Essigsäure auf dem Wasserbad (B., R., S., *B.* **50**, 83). — Hellgelbe Blättchen (aus Eisessig). F: 232—233° (C.), 235° (B., R., S.).

Oxalsäure-bis-phenylhydrazid $C_{14}H_{14}O_2N_4 = [C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO-]_2$ *(S. 267)*. *B.* Durch Einw. von 1 Mol Oxalylchlorid in Benzol auf 4 Mol Phenylhydrazin in absol. Äther (FOLPMERS, *R.* **34**, 46). — F: 277°. — Löst sich in konz. Schwefelsäure nur in Gegenwart von Oxydationsmitteln mit rotvioletter Farbe.

Oxalsäure-bis-[β-methyl-β-phenyl-hydrazid] $C_{16}H_{18}O_2N_4$ = $[C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot NH \cdot CO-]_2$. *B.* Durch Erhitzen von salzsaurem N-Methyl-N-phenyl-hydrazin mit Oxalylchlorid in Benzol (FOLPMERS, *R.* **34**, 57). — Nadeln und Tafeln (aus Alkohol). F: 196—197°. Leicht löslich in Chloroform und Aceton, ziemlich leicht in Methanol, schwer in Benzol, unlöslich in Petroläther und Wasser. Löst sich leicht in verd. Alkalien mit gelber Farbe. — Liefert mit 1 Mol Oxalylchlorid in siedendem Benzol eine Verbindung $C_{18}H_{16}O_4N_4$ (s. u.). — Löst sich in konz. Schwefelsäure in Gegenwart von Oxydationsmitteln mit roter Farbe.

Verbindung $C_{18}H_{16}O_4N_4$. Das Mol.-Gew. wurde in Aceton ebullioskopisch bestimmt. — *B.* Durch mehrtägiges Kochen äquimolekularer Mengen Oxalsäure-bis-[β-methyl-β-phenyl-hydrazid] und Oxalylchlorid in Benzol (FOLPMERS, *R.* **34**, 63). — Rote Krystalle (aus Benzol). F: 229—230° (Zers.). Absorptionsspektrum in Chloroform: F. — Zersetzt sich in Alkohol oder bei längerem Kochen mit Wasser oder beim Erhitzen mit Kalilauge unter Bildung von Oxalsäure-bis-[β-methyl-β-phenyl-hydrazid]. Liefert mit 3.4-Diamino-toluol in absol. Alkohol 2.3-Dioxy-6-methyl-chinoxalin und Oxalsäure-bis-[β-methyl-β-phenyl-hydrazid]. Gibt mit N-Methyl-N-phenyl-hydrazin Oxalsäure-bis-[β-methyl-β-phenyl-hydrazid].

Oxalsäure-bis-[β.β-diphenyl-hydrazid] $C_{26}H_{22}O_2N_4$ = $[(C_6H_5)_2N \cdot NH \cdot CO-]_2$. *B.* Durch Erhitzen von salzsaurem N.N-Diphenyl-hydrazin mit Oxalylchlorid in Benzol (FOLPMERS, *R.* **34**, 58). — Zersetzt sich bei 335—336°. Unlöslich in den meisten Lösungsmitteln; 150 cm^3 siedendes Nitrobenzol lösen 3,4 g. Löst sich in alkoh. Natronlauge und Kalilauge.

Phenylhydrazono-nitroessigsäureäthylester, Nitroglyoxylsäure-äthylester-phenylhydrazon (Benzolazo-nitroessigsäureäthylester) $C_{10}H_{11}O_4N_3$ = $C_6H_5 \cdot NH \cdot N:C(NO_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Ammoniumsalz des Nitroessigsäureäthylesters und wäßr. Benzoldiazoniumchlorid-Lösung (K. H. MEYER, WERTHEIMER, *B.* **47**, 2382). — Orangegelbe Krystalle (aus Gasolin). F: 60°. Zersetzt sich bei längerem Aufbewahren. Löst sich in organischen Lösungsmitteln mit hellgelber, in Alkali mit roter Farbe.

Phenylhydrazono-nitroacetamid, Nitroglyoxylsäure-amid-phenylhydrazon, (Benzolazo-nitroessigsäure-amid) $C_8H_8O_3N_4$ = $C_6H_5 \cdot NH \cdot N:C(NO_2) \cdot CO \cdot NH_2$ *(S. 271).* Färbt Wolle gelb (STEINKOPF, *J. pr.* [2] **81**, 207 Anm. 2).

Phenylhydrazono-nitroacetonitril, „Nitrocyanformaldehyd-phenylhydrazon" (Benzolazo-nitroessigsäure-nitril) $C_8H_6O_2N_4$ = $C_6H_5 \cdot NH \cdot N:C(NO_2) \cdot CN$ *(S. 271).* Die wäßr. Lösung färbt Wolle intensiv gelb (STEINKOPF, *J. pr.* [2] **81**, 207).

Glutarsäure-bis-phenylhydrazid $C_{17}H_{20}O_2N_4$ = $(C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2)_2CH_2$. *B.* Aus 1 Tl. Glutarsäure und 2 Tln. Phenylhydrazin in 50%iger Essigsäure (SCHEIBER, *B.* **44**, 2427). Aus Glutaryl-bis-acetessigsäureäthylester (Ergw. Bd. III/IV, S. 297) und Phenylhydrazin (SCH.). — Blättchen (aus Alkohol oder Eisessig). F: 217—218°.

α.ε-Dinitro-α.ε-bis-phenylhydrazono-pentan (α.ε-Bis-benzolazo-α.ε-dinitro-pentan) $C_{17}H_{18}O_4N_6$ = $[C_6H_5 \cdot NH \cdot N:C(NO_2) \cdot CH_2]_2CH_2$. *B.* Aus dem Natriumsalz des 1.5-Dinitro-pentans durch Einw. von Benzoldiazoniumsulfat (v. BRAUN, SOBECKI, *B.* **44**, 2531). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 169°.

Adipinsäure-bis-phenylhydrazid $C_{18}H_{22}O_2N_4$ = $[C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2-]_2$. *B.* Aus Adipinsäure und Phenylhydrazin in 50%iger Essigsäure (SCHEIBER, *B.* **44**, 2428). Aus Adipinyl-bis-acetessigsäureäthylester und Phenylhydrazin (SCH.). — Blättchen (aus Alkohol oder Eisessig). F: 206—207°.

α.η-Dinitro-α.η-bis-phenylhydrazono-heptan (α.η-Bis-benzolazo-α.η-dinitro-heptan) $C_{19}H_{22}O_4N_6$ = $[C_6H_5 \cdot NH \cdot N:C(NO_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2]_2CH_2$. *B.* Aus dem Natriumsalz des 1.7-Dinitro-heptans und Diazobenzol (v. BRAUN, DANZIGER, *B.* **46**, 106). — Gelbrote Krystalle (aus Alkohol). F: 139°.

Dipropylmalonsäure-bis-phenylhydrazid $C_{21}H_{28}O_2N_4$ = $(C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO)_2C(CH_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Dipropylmalonsäuredichlorid und Phenylhydrazin in Benzol (FREUND, FLEISCHER, *A.* **399**, 231). — Gelbliche Krystalldrusen (aus Alkohol). F: 216—217°. — Liefert beim Erhitzen mit Phosgen in Toluol im Rohr auf 100° die Verbindung

$$\left[\begin{matrix} C_6H_5 \cdot N-N \\ OC-O \end{matrix} \!\!>\!\! C- \right]_2 C(CH_2 \cdot C_2H_5)_2$$ (Syst. No. 4709).

Phthalsäure-bis-phenylhydrazid $C_{20}H_{18}O_2N_4$ = $(C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO)_2C_6H_4$ *(S. 275).* *B.* Beim Erhitzen von Phenylhydrazin mit Phthalsäureanhydrid in Alkohol (SCHEIBER, *A.* **389**, 151). Bei der Einw. von Phenylhydrazin auf Phthalylbenzoylaceton (Syst. No. 2499) in Äther (SCH.). — Liefert mit Eisessig β.β-Phthalyl-phenylhydrazin.

α.δ-Dinitro-α.δ-bis-phenylhydrazono-β.γ-diphenyl-butan (α.δ-Bis-benzolazo-α.δ-dinitro-β.γ-diphenyl-butan) $C_{28}H_{24}O_4N_6$ = $[C_6H_5 \cdot NH \cdot N:C(NO_2) \cdot CH(C_6H_5)-]_2$. *B.* Aus höherschmelzendem α.δ-Dinitro-β.γ-diphenyl-butan in methylalkoholischer Natrium-

methylat-Lösung durch Einw. von Benzoldiazoniumacetat (SONN, SCHELLENBERG, *B.* **50**, 1517). — Orangerote bezw. gelbe Prismen oder Tafeln (aus Xylol). Schmilzt bei langsamem Erhitzen bei 213—214° (unkorr.; Zers.). Ziemlich schwer löslich in Chloroform, ziemlich leicht in heißem Xylol, sehr schwer oder unlöslich in den übrigen organischen Lösungsmitteln.

Kupplungsprodukte aus Phenylhydrazin und Kohlensäure.

a) Derivate der Phenylhydrazin-α-carbonsäure $C_6H_5 \cdot N(CO_2H) \cdot NH_2$.

Phenylhydrazin-α-carbonsäureäthylester, [α-Phenyl-hydrazino]-ameisensäureäthylester $C_9H_{12}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot N(NH_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 276)*. *B.* Durch Kochen von β-Benzalphenylhydrazin-α-carbonsäureäthylester mit alkoh. Schwefelsäure (BUSCH, LIMPACH, *B.* **44**, 1583). — Ziemlich leicht löslich in Wasser. — Gibt mit Phenylsenföl in Äther 1.4-Diphenylthiosemicarbazid-carbonsäure-(1)-äthylester (S. 74). — Hydrochlorid. Nadeln. F: 157° bis 158°.

2-Phenyl-semicarbazid $C_7H_9ON_3 = C_6H_5 \cdot N(NH_2) \cdot CO \cdot NH_2$ *(S. 276)*. Liefert mit Kaliumcyanat in essigsaurer Lösung Phenylhydrazin-α.β-dicarbonsäure-diamid (PELLIZZARI, *G.* **41** I, 30).

N-Amino-N-phenyl-guanidin $C_7H_{10}N_4 = C_6H_5 \cdot N(NH_2) \cdot C(:NH) \cdot NH_2$ *(S. 277)*. *B.* Das Hydrobromid entsteht neben dem des Anilino-guanidins (S. 71) beim Kochen von Phenylhydrazin-hydrobromid mit Cyanamid in Alkohol; die beiden Salze lassen sich durch Krystallisation aus Alkohol trennen (PELLIZZARI, *G.* **41** I, 36). — $C_7H_{10}N_4 + HBr$. Tafeln (aus Alkohol). F: 219°. Löst sich in Wasser leichter, in Alkohol schwerer als das Hydrobromid des Anilino-guanidins.

2-Phenyl-thiosemicarbazid $C_7H_9N_3S = C_6H_5 \cdot N(NH_2) \cdot CS \cdot NH_2$ *(S. 278)*. Lagert sich bei längerem Kochen der alkoh. Lösung in 1-Phenyl-thiosemicarbazid (S. 72) um (PELLIZZARI, *G.* **41** I, 34).

2.4-Diphenyl-thiosemicarbazid $C_{13}H_{13}N_3S = C_6H_5 \cdot N(NH_2) \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$ *(S. 278)*. Geht beim Kochen mit Benzol zum Teil in 1.4-Diphenyl-thiosemicarbazid über (BUSCH, LIMPACH, *B.* **44**, 1579). Liefert bei kurzem Kochen mit Acetanhydrid 2.4-Diphenyl-1-acetyl-thiosemicarbazid (S. 71) (MCKEE, *Soc.* **107**, 1140). Gibt mit Acetylchlorid 2.4-Diphenyl-1-acetyl-thiosemicarbazid und eine Verbindung $C_{15}H_{13}N_3S$ (F: 161—162°) (MCK.; BUSCH, RENNER, Priv.-Mitt.). Gibt beim Kochen mit Chlorameisensäureäthylester in Benzol (B., L., *B.* **44**, 1579) oder in Chloroform in Gegenwart von Kaliumcarbonat (NIRDLINGER, ACREE, *Am.* **44**, 236) 2.4-Diphenyl-thiosemicarbazid-carbonsäure-(1)-äthylester (S. 74). Gibt mit Phenylisocyanat in Benzol Phenylhydrazin-β-carbonsäureanilid-α-thiocarbonsäureanilid (S. 74) (B., L., *B.* **44**, 1576). Beim Kochen mit Phenylsenföl in Benzol entsteht hauptsächlich 1.4-Diphenyl-thiosemicarbazid, beim Erhitzen mit Phenylsenföl auf 140° 3-Phenyl-2.5-bis-phenylimino-1.3.4-thiodiazolidin (Syst. No. 4560) (B., L.). Liefert mit Benzoesäure-phenylimid-chlorid in siedendem Benzol das Hydrochlorid einer Verbindung $C_{20}H_{15}N_3S$ (s. u.) und 1.3.4-Triphenyl-1.2.4-triazolthion-(5) (Syst. No. 3876) (B., SCHNEIDER, *J. pr.* [2] **89**, 322).

Verbindung $C_{20}H_{15}N_3S$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht neben 1.3.4-Triphenyl-1.2.4-triazolthion-(5) aus 2.4-Diphenyl-thiosemicarbazid und Benzoesäure-phenylimid-chlorid in siedendem Benzol (BUSCH, SCHNEIDER, *J. pr.* [2] **89**, 322). — Ziegelrot. — Geht in Alkohol oder Äther in 1.4.5-Triphenyl-3.5-endothio-1.2.4-triazolin (Syst. No. 4671) über. — $C_{20}H_{15}N_3S + HCl$. Citronengelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt oberhalb 290°.

2-Phenyl-4-[campheryl-(3)]-thiosemicarbazid $C_{17}H_{23}ON_3S = C_6H_5 \cdot N(NH_2) \cdot CS \cdot NH \cdot C_{10}H_{15}O$ *(S. 279)*. Kolloidchemisches Verhalten der Lösungen: HATSCHEK, *C.* **1913** I, 269.

1-Methyl-2.4-diphenyl-semicarbazid $C_{14}H_{15}ON_3 = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Neben 2-Methyl-1.4-diphenyl-semicarbazid beim Kochen von 2-Methyl-1.4-diphenyl-urazol (Syst. No. 3888) mit alkoh. Kalilauge (BUSCH, LIMPACH, *B.* **44**, 578). — Täfelchen (aus verd. Alkohol). F: 140°. Leicht löslich in heißem Benzol und heißem Alkohol, löslich in Äther, fast unlöslich in Petroläther. — Liefert beim Erwärmen mit Thiophosgen in Benzol 1-Methyl-2.4-diphenyl-semicarbazid-thiocarbonsäure-(1)-chlorid (S. 75).

1-Methyl-2.4-diphenyl-thiosemicarbazid $C_{14}H_{15}N_3S = C_6H_5 \cdot N(CS \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Methyl-3-phenyl-5-oxo-2-phenylimino-1.3.4-thiodiazolidin (Syst. No. 4560) durch kurzes Kochen mit alkoh. Kalilauge (BUSCH, LIMPACH, *B.* **44**, 575). — Blätter oder Nadeln (aus Alkohol). F: 138°. Leicht löslich in Benzol, Alkohol und Chloroform bei Siedehitze, löslich in Äther, fast unlöslich in Petroläther. — Geht beim Erhitzen auf 150° in 2-Methyl-1.4-diphenyl-thiosemicarbazid (S. 73) über. Liefert beim Erwärmen mit Phosgen in Benzol das Hydrochlorid des 4-Methyl-3-phenyl-5-oxo-2-phenylimino-1.3.4-thiodiazolidins. — Hydrochlorid. Nadeln.

β-Benzal-phenylhydrazin-α-carbonsäureäthylester $C_{16}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot N(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot N{:}CH \cdot C_6H_5$ *(S. 281)*. *B.* Aus Benzaldehyd-phenylhydrazon und Chlorameisensäureäthylester in Benzol bei Gegenwart von Pyridin (BUSCH, LIMPACH, *B.* **44**, 1583). — Wird durch 2-stündiges Kochen mit alkoh. Schwefelsäure in Phenylhydrazin-α-carbonsäureäthylester und Benzaldehyd gespalten.

2.4-Diphenyl-1-acetyl-thiosemicarbazid $C_{15}H_{15}ON_3S = C_6H_5 \cdot N(CS \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ *(S. 285)*. *B.* Bei der Einw. von Acetylchlorid auf 2.4-Diphenyl-thiosemicarbazid (S. 70) in Benzol (MCKEE, *Soc.* **107**, 1140). Beim Erwärmen von 1.4-Diphenyl-thiosemicarbazid (S. 72) oder 2.4-Diphenyl-thiosemicarbazid mit Acetanhydrid (MCK., *Soc.* **107**, 1139, 1140). — Farblose Nadeln (aus Alkohol). F: 133°.

b) Phenylhydrazin-β-carbonsäure $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO_2H$ und ihre Derivate.

Phenylhydrazin-β-carbonsäure, [β-Phenyl-hydrazino]-ameisensäure, ω-Phenylcarbazinsäure $C_7H_8O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO_2H$ *(S. 286)*. — Phenylhydrazinsalz $C_6H_8N_2 + C_7H_8O_2N_2$. Schmilzt bei ca. 78° unter Kohlendioxyd-Entwicklung (WILLSTÄTTER, CRAMER, *B.* **43**, 2979); Zersetzung bei weiterem Erhitzen: W., C.; vgl. GREEN, WOLFF, *B.* **44**, 2574.

Phenylhydrazin-β-carbonsäureäthylester, ω-Phenyl-carbazinsäureäthylester $C_9H_{12}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 286)*. *B.* Durch Reduktion von Benzolazoameisensäureäthylester mit Zinkstaub und Eisessig in Alkohol (BUSCH, LIMPACH, *B.* **44**, 1582). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 83°. — Gibt mit Phenylsenföl in alkoh. Kalilauge 1.4-Diphenyl-thiosemicarbazid-carbonsäure-(1)-äthylester (S. 74), Thiocarbanilsäure-O-äthylester und die Verbindung der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3888) (B., L., *B.* **44**, 1580). — Hydrochlorid. Blätter. Sehr leicht löslich in Alkohol. Wird durch Wasser sofort zersetzt.

$C_6H_5 \cdot N$——N
HS·C<O/N>C
C_6H_5

Protocatechualdehyd-O³(oder O⁴)-carbonsäurephenylhydrazid-phenylhydrazon $C_{20}H_{18}O_3N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3(OH) \cdot CH{:}N \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 1 Mol Protocatechualdehydcarbonat $OHC \cdot C_6H_3{<}^{O}_{O}{>}CO$ (Syst. No. 2763) und 2 Mol Phenylhydrazin in Eisessig (PAULY, SCHÜBEL, LOCKEMANN, *A.* **383**, 328). — Blättchen (aus Eisessig). F: 186°.

4-Äthyl-1-phenyl-semicarbazid $C_9H_{13}ON_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_2H_5$ *(S. 288)*. Krystalle (aus absol. Alkohol). F: 153° (DIELS, PAQUIN, *B.* **46**, 2007).

1.4-Diphenyl-semicarbazid $C_{13}H_{13}ON_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ *(S. 288)*. *B.* Beim Erwärmen von 3-Phenyl-5-oxo-2-phenylimino-1.3.4-thiodiazolidin mit Anilin, neben Thiocarbanilid (BUSCH, LIMPACH, *B.* **44**, 570). — F: 177°. — Gibt beim Erhitzen auf 200° 4-Anilino-1-phenyl-urazol (Syst. No. 3888).

1.4.4-Triphenyl-semicarbazid $C_{19}H_{17}ON_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot N(C_6H_5)_2$. *B.* Aus Phenylhydrazin und Diphenylcarbamidsäurechlorid in Benzol (v. MEYER, NICOLAUS, *J. pr.* [2] **82**, 527) oder in siedendem Äther (DEHN, PLATT, *Am. Soc.* **37**, 2128). — Tafeln (aus Alkohol). F: 149—150° (D., PL.). Sehr schwer löslich in Wasser (D., PL.; v. M., N.). — Liefert bei der Oxydation mit Eisenchlorid in alkoh. Lösung Benzolazoameisensäure-diphenylamid (Syst. No. 2092) (v. M., N.). Geht bei der Einw. von Natriumnitrit in 1-Nitroso-1.4.4-triphenyl-semicarbazid (S. 105) über (v. M., N.). — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine schwach carminrote, nach Zusatz von Nitrit eine grüne Färbung (v. M., N.).

1-Phenyl-4-benzyl-semicarbazid(?) $C_{14}H_{15}ON_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$(?). *B.* Aus 3-Phenyl-5-oxo-2-phenylimino-1.3.4-thiodiazolidin (Syst. No. 4560) und Benzylamin (BUSCH, LIMPACH, *B.* **44**, 571). — Blättchen. F: 118°.

1-Phenyl-4-β-phenäthyl-semicarbazid $C_{15}H_{17}ON_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus β-Phenäthylisocyanat und Phenylhydrazin in Benzol (FORSTER, STÖTTER, *Soc.* **99**, 1338). — Nadeln (aus Alkohol). F: 216°. Löslich in siedendem Aceton, schwer löslich in siedendem Benzol und Chloroform, unlöslich in Petroläther.

1-Phenyl-4-α-naphthyl-semicarbazid $C_{17}H_{15}ON_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_7$. *B.* Aus Phenylhydrazin und α-Naphthylcarbamidsäureazid in heißem Alkohol (OLIVERI-MANDALÀ, *G.* **44** I, 664). — Krystalle (aus Essigsäure). F: 225—226°. Sehr schwer löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Aceton. — Wird durch Eisenchlorid zu Benzolazoameisensäure-α-naphthylamid oxydiert.

Anilino-guanidin $C_7H_{10}N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot C({:}NH) \cdot NH_2$ bezw. $C_6H_5 \cdot NH \cdot N{:}C(NH_2)_2$ *(S. 290)*. *B.* Das Hydrobromid entsteht neben dem des N-Amino-N-phenyl-guanidins (S. 70) beim Kochen von Phenylhydrazin-hydrobromid mit Cyanamid in Alkohol; die beiden

Salze lassen sich durch Krystallisation aus Alkohol trennen (PELLIZZARI, *G.* **41** I, 36). — $C_7H_{10}N_4 + HBr$. Fast farblose Nadeln (aus verd. Bromwasserstoffsäure). F: 210°. Löst sich in Alkohol leichter, in Wasser schwerer als das Hydrobromid des N-Amino-N-phenyl-guanidins.

N - o - Tolyl - N′ - anilinoguanyl - thioharnstoff $C_{15}H_{17}N_5S = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ (bezw. desmotrope Formen) oder **[N′ - Anilino - N-o-tolyl-guanyl]-thioharnstoff** $C_{15}H_{17}N_5S = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot C(:N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$ (bezw. desmotrope Formen)[1]. *B.* Durch Kochen von salzsaurem o-Tolyl-thiuret $HN:C—NH—C:N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ (mit S—S-Brücke) (Syst. No. 4445) mit Phenylhydrazin in Alkohol (FROMM, *A.* **394**, 270). — Fettige Blättchen (aus Alkohol). F: 157°. — Liefert mit alkoh. Natronlauge 1-Phenyl-3(oder 5)-imino-5(oder 3)-o-tolylimino-1.2.4-triazolidin (Syst. No. 3888).

1.5-Diphenyl-carbohydrazid, Diphenylcarbazid $C_{13}H_{14}ON_4 = (C_6H_5 \cdot NH \cdot NH)_2CO$ *(S. 292)*. *B.* Aus der Verbindung der nebenstehenden Formel $C{<}^{N \cdot N \cdot C_6H_5}_{N:N \cdot C_6H_5}$, O (Syst. No. 4110) durch Einw. von Ammoniumsulfid (BAMBERGER, *B.* **44**, 3746). — Liefert mit aromatischen Aldehyden beim Kochen in Eisessig in Gegenwart von Natriumacetat 1-Phenyl-5-aryl-1.2.4-triazolone-(3) (ODDO, FERRARI, *G.* **45** I, 247). — Anwendung als Indicator bei der Titration von Eisen mit Kaliumdichromat: BARNEBEY, WILSON, *Am. Soc.* **35**, 156; BRANDT, *Fr.* **53**, 1, 729.

Hydrazin-N.N′-dicarbonsäure-bis-phenylhydrazid $C_{14}H_{16}O_2N_6 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Hydrazodicarbonazid (Ergw. Bd. III/IV, S. 60) und Phenylhydrazin in Benzol bei 70° (STOLLÉ, *B.* **43**, 2470). — F: 213° (Zers.). Ziemlich schwer löslich in heißem Alkohol, schwer in Wasser. — Die wäßr. Lösung reduziert ammoniakalische Silberlösung in der Kälte; durch verd. Chlorkalk-Lösung wird sie vorübergehend rot gefärbt.

1-Phenyl-thiosemicarbazid $C_7H_9N_3S = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$ *(S. 294)*. *B.* Bei längerem Kochen von 2-Phenyl-thiosemicarbazid (S. 70) in Alkohol (PELLIZZARI, *G.* **41** I, 34).

4-[d-sek.-Butyl]-1-phenyl-thiosemicarbazid $C_{11}H_{17}N_3S = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot C_2H_5$. *B.* Aus d-sek.-Butylsenföl und Phenylhydrazin (BLANKSMA, *C.* **1915** I, 262). — Krystalle (aus Benzin oder verd. Alkohol). F: 135°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Wasser und Benzin. $[\alpha]_D$: +20° (in Alkohol).

1.4-Diphenyl-thiosemicarbazid $C_{13}H_{13}N_3S = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$ *(S. 295)*. *B.* In geringer Menge beim Kochen von 2.4-Diphenyl-thiosemicarbazid in Benzol (BUSCH, LIMPACH, *B.* **44**, 1579). In hoher Ausbeute aus 2.4-Diphenyl-thiosemicarbazid beim Kochen mit Phenylsenföl und Benzol (B., L.). Beim Erwärmen von 3-Phenyl-5-oxo-2-phenylimino-1.3.4-thiodiazolidin (Syst. No. 4560) mit Phenylhydrazin, neben Diphenylcarbazid(?) (B., L., *B.* **44**, 571). — Einw. von Quecksilbernitrit: RÂY, GUHA, *Soc.* **115**, 266. {1.4-Diphenylthiosemicarbazid gibt in siedendem Benzol mit Acetylchlorid ... (BU., SCH., *J. pr.* [2] **67**, 253}; BUSCH, Priv.-Mitt.; vgl. MCKEE, *Soc.* **107**, 1135). Beim Erhitzen mit Acetanhydrid entstehen 1.4-Diphenyl-5-methyl-3.5-endothio-1.2.4-triazolin und 2.4-Diphenyl-1-acetylthiosemicarbazid (S. 71) (MCK.; B., Priv.-Mitt.). Liefert beim Kochen mit Chlorameisensäureäthylester in Benzol 1.4-Diphenyl-thiosemicarbazid-carbonsäure-(1)-äthylester (S. 74) (BUSCH, LIMPACH, *B.* **44**, 1580). 1.4-Diphenyl-thiosemicarbazid gibt mit Phenylisocyanat in siedendem Benzol Phenylhydrazin-α-carbonsäureanilid-β-thiocarbonsäureanilid (B., L., *B.* **44**, 1577).

1-Phenyl-4-benzyl-thiosemicarbazid $C_{14}H_{15}N_3S = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ *(S. 296)*. *B.* Aus Benzylsenföl und Phenylhydrazin (BLANKSMA, *C.* **1915** I, 262). — F: 158°. Schwer löslich in Wasser.

1.4-Diphenyl-4-acetyl-thiosemicarbazid $C_{15}H_{15}ON_3S = C_6N_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \cdot CH_3$. Die von MC KEE, *Soc.* **107**, 1141, so formulierte Verbindung hat nach BUSCH, RENNER, Priv.-Mitt., die Zusammensetzung $C_{15}H_{13}N_3S$.

S-Äthyl-1.4-diphenyl-isothiosemicarbazid $C_{15}H_{17}N_3S = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot C(S \cdot C_2H_5):N \cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_5 \cdot NH \cdot N:C(S \cdot C_2H_5) \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 1.4-Diphenyl-thiosemicarbazid und Äthyljodid in alkoh. Kalilauge (BUSCH, *B.* **45**, 80). — Öl. Färbt sich infolge teilweiser Oxydation rot. — Gibt mit Phosgen in Gegenwart von Pyridin in Toluol 1.4-Diphenyl-3-äthylmercapto-1.2.4-triazolon-(5).

1.5-Diphenyl-thiocarbohydrazid $C_{13}H_{14}N_4S = (C_6H_5 \cdot NH \cdot NH)_2CS$ *(S. 299)*. Einw. von Quecksilbernitrit: RÂY, GUHA, *Soc.* **115**, 267.

---

[1]) Zur Konstitution vgl. nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks [1. I. 1920] FANTL, SILBERMANN, *A.* **467**, 277.

Phenylhydrazin-β-dithiocarbonsäure, ω-Phenyl-dithiocarbazinsäure $C_7H_8N_2S_2$ $C_6H_5\cdot NH\cdot NH\cdot CS_2H$ bezw. $C_6H_5\cdot NH\cdot N:C(SH)_2$ *(S. 299)*. Einw. von Quecksilbernitrit auf das Kaliumsalz und das Phenylhydrazinsalz: RÂY, GUHA, *Soc.* **115**, 267.

Bis-[phenylhydrazin-β-dithiocarbonsäure]-methylenester, Bis-[ω-phenyl-dithiocarbazinsäure]-methylenester $C_{15}H_{16}N_4S_4 = (C_6H_5\cdot NH\cdot NH\cdot CS\cdot S)_2CH_2$ *(S. 301)*. F: 172° bis 173° (BUSCH, *J. pr.* [2] **93**, 43 Anm.). — Gibt mit Phenylisocyanat bei 115—120° Bis-[phenylhydrazin-α-carbonsäureanilid-β-dithiocarbonsäure]-methylenester (S. 75).

Phenylhydrazin-β-dithiocarbonsäure-carbäthoxymethylester, ω-Phenyl-dithiocarbazinsäure-carbäthoxymethylester $C_{11}H_{14}O_2N_2S_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot NH\cdot CS\cdot S\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 301)*. Liefert mit Phenylisocyanat in siedendem Benzol 2.4-Diphenyl-semicarbazid-dithiocarbonsäure-(1)-carbäthoxymethylester (S. 75) (BUSCH, *J. pr.* [2] **93**, 47).

1-Methyl-1.4-diphenyl-semicarbazid $C_{14}H_{15}ON_3 = C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus α-Methyl-phenylhydrazin und Phenylisocyanat in Toluol (BACKER, *R.* **31**, 189). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 158,5°. Sehr leicht löslich in Aceton, leicht in Methanol und Alkohol, schwer löslich in Äther, sehr schwer in Petroläther.

1-Methyl-4-d-sek.-butyl-1-phenyl-thiosemicarbazid $C_{12}H_{19}N_3S = C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot C_2H_5$. *B.* Aus d-sek.-Butylsenföl und α-Methyl-phenylhydrazin (BLANKSMA, *C.* **1915** I, 262). — Nadeln. F: 112°. Leicht löslich in Alkohol und heißem Benzin, schwer in kaltem Benzin und Wasser. $[\alpha]_D$: +19,9° (in Alkohol).

1-Methyl-4-allyl-1-phenyl-thiosemicarbazid $C_{11}H_{15}N_3S = C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. *B.* Aus Allylsenföl und α-Methyl-phenylhydrazin (BLANKSMA, *C.* **1915** I, 262). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 90°. Leicht löslich in Alkohol und siedendem Benzin, schwer in kaltem Benzin und Wasser.

2-Methyl-1.4-diphenyl-semicarbazid $C_{14}H_{15}ON_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot N(CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus β-Methyl-phenylhydrazin und Phenylisocyanat durch kurzes Erwärmen in Äther (BUSCH, LIMPACH, *B.* **44**, 578). Neben 1-Methyl-2.4-diphenyl-semicarbazid beim Kochen von 2-Methyl-1.4-diphenyl-urazol (Syst. No. 3888) mit alkoh. Kalilauge (B., L.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 138°.

2-Methyl-1.4-diphenyl-thiosemicarbazid $C_{14}H_{15}N_3S = C_6H_5\cdot NH\cdot N(CH_3)\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_5$ *(S. 303)*. *B.* Aus 1-Methyl-2.4-diphenyl-thiosemicarbazid (S. 70) durch Erhitzen auf 150° (BUSCH, LIMPACH, *B.* **44**, 575). — Blättchen (aus Alkohol). F: 176—177°. — Gibt mit Phosgen in Benzol salzsaures 4-Methyl-3-phenyl-2-oxo-5-phenylimino-1.3.4-thiodiazolidin (Syst. No. 4560).

1.2-Diphenyl-4-acetyl-thiosemicarbazid $C_{15}H_{15}ON_3S = C_6H_5\cdot NH\cdot N(C_6H_5)\cdot CS\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Hydrazobenzol und Acetylthiocarbimid (Ergw. Bd. III/IV, S. 70) in heißem Benzol (MCKEE, *Soc.* **107**, 1143). — Krystalle (aus Eisessig). F: 272,5°. Sehr schwer löslich in Alkohol und Benzol. — Spaltet beim Schmelzen Acetylthiocarbimid ab (als Rhodanwasserstoff nachgewiesen).

1.4-Diphenyl-1-acetyl-thiosemicarbazid $C_{15}H_{15}ON_3S = C_6H_5\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus α-Acetyl-phenylhydrazin und Phenylsenföl beim Erwärmen (MC KEE, *Soc.* **107**, 1137). Bei der Einw. von Acetylchlorid auf 1.4-Diphenyl-thiosemicarbazid in Benzol und Erwärmen des so erhaltenen Chlorids mit Wasser (MCKEE, *Soc.* **107**, 1136; BUSCH, RENNER, Priv.-Mitt.). — Krystalle (aus Alkohol). F: 160°. — Liefert beim Schmelzen oder beim Kochen mit Wasser 1.4-Diphenyl-5-methyl-3.5-endothio-1.2.4-triazolin (MC K.; B., R.).

1.4.4-Triphenyl-2-acetyl-semicarbazid $C_{21}H_{19}O_2N_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot CO\cdot N(C_6H_5)_2$. *B.* Aus 1.4.4-Triphenyl-semicarbazid durch Kochen mit Acetanhydrid (v. MEYER, NICOLAUS, *J. pr.* [2] **82**, 528). — Nadeln. F: 165°.

c) Derivate des Carbonylphenylhydrazins $C_6H_5\cdot NH\cdot N:CO$.

Kohlensäure-anil-phenylhydrazon $C_{13}H_{11}N_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot N:C:N\cdot C_6H_5$. Vgl. hierzu Benzolazoformaldehyd-anil $C_6H_5\cdot N:N\cdot CH:N\cdot C_6H_5$, Syst. No. 2092.

Kohlensäure-oxim-phenylhydrazon $C_7H_7ON_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot N:C:N\cdot OH$. Vgl. hierzu Benzolazoformaldoxim $C_6H_5\cdot N:N\cdot CH:N\cdot OH$, Syst. No. 2092.

Kohlensäure-bis-phenylhydrazon $C_{13}H_{12}N_4 = C_6H_5\cdot NH\cdot N:C:N\cdot NH\cdot C_6H_5$. Vgl. hierzu N.N'-Diphenyl-formazan $C_6H_5\cdot N:N\cdot CH:N\cdot NH\cdot C_6H_5$, Syst. No. 2092.

Dithiokohlensäure-phenylhydrazon $C_7H_8N_2S_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot N:C(SH)_2$. Vgl. hierzu Phenylhydrazin-β-dithiocarbonsäure $C_6H_5\cdot NH\cdot NH\cdot CS_2H$ (s. o.).

Dithiokohlensäure - benzylester - [2 - nitro - benzylester] - phenylhydrazon $C_{21}H_{19}O_2N_3S_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot N:C(S\cdot CH_2\cdot C_6H_5)\cdot S\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. Existiert in zwei stereoisomeren Formen (BUSCH, KRAPF, *J. pr.* [2] **84**, 295; B., *B.* **45**, 76 Anm.), die beim Schmelzen teilweise ineinander übergehen (B., KR.).

a) Höherschmelzende Form. *B.* Aus Phenylhydrazin-β-dithiocarbonsäure-[2-nitrobenzylester] und Benzylchlorid in Alkohol in Gegenwart von Kaliumcarbonat (BUSCH, KRAPF, *J. pr.* [2] **84**, 296). — Hellrote Säulen (aus Äther + Alkohol). F: 88°. Leicht löslich in Chloroform und Äther, weniger leicht in Alkohol.

b) Niedrigerschmelzende Form. *B.* Aus Phenylhydrazin-β-dithiocarbonsäurebenzylester und 2-Nitro-benzylchlorid in heißem Alkohol in Gegenwart von Kaliumcarbonat (BUSCH, KRAPF, *J. pr.* [2] **84**, 295). — Rote Nadeln (aus Chloroform + Alkohol). F: 67°. Leicht löslich in Chloroform und Äther, weniger leicht in Alkohol.

Dithiokohlensäure - methylester - äthylester - benzoylphenylhydrazon $C_{17}H_{18}ON_2S_2 = C_6H_5\cdot N(CO\cdot C_6H_5)\cdot N:C(S\cdot CH_3)\cdot S\cdot C_2H_5$. Existiert in zwei stereoisomeren Formen (BUSCH, KRAPF, *J. pr.* [2] **84**, 303; B., *B.* **45**, 76 Anm.), die beim Erhitzen über den Schmelzpunkt anscheinend teilweise ineinander übergehen (B., KR.).

a) Höherschmelzende Form. *B.* Aus α-Benzoyl-phenylhydrazin-β-dithiocarbonsäuremethylester und Äthyljodid in wäßr. Kaliumcarbonat-Lösung (BUSCH, KRAPF, *J. pr.* [2] **84**, 303). — Säulen (aus verd. Alkohol). Nadeln (aus Gasolin). F: 93—94°. Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln außer in Gasolin.

b) Niedrigerschmelzende Form. *B.* Aus α-Benzoyl-phenylhydrazin-β-dithiocarbonsäureäthylester und Methyljodid in wäßr. Kaliumcarbonat-Lösung (BUSCH, KRAPF, *J. pr.* [2] **84**, 304). — Nadeln (aus Gasolin). F: 85—86°. Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln außer Gasolin.

d) Derivate der Phenylhydrazin-α.β-dicarbonsäure $C_6H_5\cdot N(CO_2H)\cdot NH\cdot CO_2H$.

Phenylhydrazin-α.β-dicarbonsäure-diamid $C_8H_{10}O_2N_4 = C_6H_5\cdot N(CO\cdot NH_2)\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus 2-Phenyl-semicarbazid und Kaliumcyanat in essigsaurer Lösung (PELLIZZARI, *G.* **41** I, 31). — Krystalle (aus Wasser). F: 221° (Zers.). Schwer löslich in Wasser und Alkohol. — Liefert beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt 1-Phenyl-urazol (Syst. No. 3888).

Phenylhydrazin-α-carbonsäureäthylester-β-thiocarbonsäureanilid, 1.4-Diphenyl-thiosemicarbazid - carbonsäure - (1) - äthylester $C_{16}H_{17}O_2N_3S = C_6H_5\cdot N(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Kochen von 1.4-Diphenyl-thiosemicarbazid (S. 72) mit Chlorameisensäureäthylester in Benzol (BUSCH, LIMPACH, *B.* **44**, 1580). Aus Phenylhydrazin-α-carbonsäureäthylester und Phenylsenföl in Äther (B., L., *B.* **44**, 1583). Neben anderen Produkten aus Phenylhydrazin-β-carbonsäureäthylester und Phenylsenföl in alkoh. Kalilauge (B., L., *B.* **44**, 1580). — Krystalle (aus Alkohol). F: 175—176°. Leicht löslich in Eisessig und Aceton, löslich in heißem Benzol und Chloroform, schwer löslich in Äther, fast unlöslich in Petroläther. —Wird durch alkoh. Kalilauge zu 1.4-Diphenyl-3-mercapto-1.2.4-triazolon-(5) (Syst. No. 3888) kondensiert.

Phenylhydrazin-β-carbonsäureäthylester-α-thiocarbonsäureanilid, 2.4-Diphenyl-thiosemicarbazid-carbonsäure-(1)-äthylester $C_{16}H_{17}O_2N_3S = C_6H_5\cdot N(CS\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 314)*. *B.* Aus 2.4-Diphenyl-thiosemicarbazid und Chlorameisensäureäthylester in siedendem Benzol (BUSCH, LIMPACH, *B.* **44**, 1579) oder in siedendem Chloroform in Gegenwart von Kaliumcarbonat (NIRDLINGER, ACREE, *Am.* **44**, 236). — Nadeln (aus Alkohol). F: 146° (B., L.), 143—144° (N., A.). — Gibt bei der Einw. von Natriumäthylat 1.4-Diphenyl-5-mercapto-1.2.4-triazolon-(3) (Syst. No. 3888) (N., A.).

Phenylhydrazin-β-carbonsäureamid-α-thiocarbonsäureamid $C_8H_{10}ON_4S = C_6H_5\cdot N(CS\cdot NH_2)\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch Einw. von Kaliumcyanat auf 2-Phenyl-thiosemicarbazid in verd. Salzsäure (PELLIZZARI, *G.* **41** I, 32). — Krystalle (aus Wasser). F: 213° (Zers.). Schwer löslich in Alkohol, etwas löslich in heißem Wasser. — Liefert beim Erhitzen auf 190—210° 1-Phenyl-5-thio-urazol (Syst. No. 3888).

Phenylhydrazin-α-carbonsäureamid-β-thiocarbonsäureamid $C_8H_{10}ON_4S = C_6H_5\cdot N(CO\cdot NH_2)\cdot NH\cdot CS\cdot NH_2$. *B.* Durch Einw. von Rhodanwasserstoff auf 2-Phenyl-semicarbazid in siedendem Alkohol (PELLIZZARI, *G.* **41** I, 31). — Krystalle (aus Wasser). F: 235° (Zers.). Mäßig löslich in heißem Wasser, schwer löslich in Alkohol.

Phenylhydrazin - β - carbonsäureanilid - α - thiocarbonsäureanilid, 2.4-Diphenyl-thiosemicarbazid-carbonsäure-(1)-anilid $C_{20}H_{18}ON_4S = C_6H_5\cdot N(CS\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 2.4-Diphenyl-thiosemicarbazid (S. 70) und Phenylisocyanat in Benzol (BUSCH, LIMPACH, *B.* **44**, 1576). — Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 164° (Zers.). Sehr leicht löslich in Eisessig und Aceton, kaum löslich in Äther und Benzol. — Spaltet beim Schmelzen oder bei der Einw. von siedendem Alkohol oder siedendem Eisessig Phenylsenföl ab. Wird durch alkoh. Kali nicht wesentlich angegriffen.

Phenylhydrazin-α-carbonsäureanilid-β-thiocarbonsäureanilid, 1.4-Diphenyl-thiosemicarbazid-carbonsäure-(1)-anilid $C_{20}H_{18}ON_4S = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$ *(S. 314)*. *B.* Aus 1.4-Diphenyl-thiosemicarbazid (S. 72) und Phenylisocyanat in siedendem Benzol (BUSCH, LIMPACH, *B.* **44**, 1577). — Nadeln (aus Alkohol). F: 178—179°. — Liefert beim Erwärmen mit alkoh. Kalilauge 1.4-Diphenyl-3-mercapto-1.2.4-triazolon-(5) (Syst. No. 3888).

Phenylhydrazin-α-carbonsäureanilid-β-dithiocarbonsäuremethylester, 2.4-Diphenyl-semicarbazid-dithiocarbonsäure-(1)-methylester $C_{15}H_{15}ON_3S_2 = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot CS_2 \cdot CH_3$ *(S. 315)*. Liefert mit Äthyljodid und der berechneten Menge alkoh. Kalilauge die niedrigerschmelzende Form des Dithiokohlensäure-methylester-äthylester-[2.4-diphenyl-semicarbazons], mit anderen Halogeniden analoge Verbindungen derselben stereochemischen Reihe (BUSCH, *B.* **45**, 79, 83; *J. pr.* [2] **93**, 33, 38, 42).

Phenylhydrazin-α-carbonsäureanilid-β-dithiocarbonsäureäthylester, 2.4-Diphenyl-semicarbazid-dithiocarbonsäure-(1)-äthylester $C_{16}H_{17}ON_3S_2 = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot CS_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Phenylhydrazin-β-dithiocarbonsäureäthylester und Phenylisocyanat in trocknem Benzol (BUSCH, *B.* **45**, 77). — Nadeln (aus Alkohol). F: 149° bis 150°. Leicht löslich in Chloroform und Eisessig, löslich in Benzol, schwer löslich in Äther und Gasolin. Löslich in wäßr. Alkalien. — Spaltet beim Erhitzen Phenylisocyanat ab. Gibt beim Kochen mit alkoh. Kalilauge 1.4-Diphenyl-3-mercapto-1.2.4-triazolon-(5) (Syst. No. 3888). Liefert mit Methyljodid in der berechneten Menge alkoh. Kalilauge die höherschmelzende Form des Dithiokohlensäure-methylester-äthylester-[2.4-diphenyl-semicarbazons].

Phenylhydrazin-α-carbonsäureanilid-β-dithiocarbonsäurebenzylester, 2.4-Diphenyl-semicarbazid-dithiocarbonsäure-(1)-benzylester $C_{21}H_{19}ON_3S_2 = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot CS_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Phenylhydrazin-β-dithiocarbonsäurebenzylester und Phenylisocyanat in siedendem Benzol (BUSCH, *J. pr.* [2] **93**, 32). — Nadeln (aus Alkohol); F: 143°. Benzolhaltige Krystalle (aus Benzol); F: 113°. Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, schwerer in Benzol.

Phenylhydrazin-α-carbonsäureanilid-β-dithiocarbonsäure-[2-nitro-benzylester], 2.4-Diphenyl-semicarbazid-dithiocarbonsäure-(1)-[2-nitro-benzylester] $C_{21}H_{18}O_3N_4S_2 = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot CS_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus Phenylhydrazin-β-dithiocarbonsäure-[2-nitro-benzylester] und Phenylisocyanat in siedendem Benzol (BUSCH, *J. pr.* [2] **93**, 39). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 155—156°. Leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwerer in Alkohol. Löst sich in alkoh. Kalilauge mit hellgelber Farbe.

Phenylhydrazin-α-carbonsäureanilid-β-dithiocarbonsäure-[4-nitro-benzylester], 2.4-Diphenyl-semicarbazid-dithiocarbonsäure-(1)-[4-nitro-benzylester] $C_{21}H_{18}O_3N_4S_2 = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot CS_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus Phenylhydrazin-β-dithiocarbonsäure-[4-nitro-benzylester] und Phenylisocyanat in Benzol (BUSCH, *B.* **45**, 81). — Nadeln. F: 119—120° (Zers.). Leicht löslich in Chloroform und Eisessig, schwerer in Äther und siedendem Alkohol, schwer in Benzol, kaum löslich in Gasolin. Löst sich in alkoh. Kalilauge mit gelber Farbe.

Bis-[phenylhydrazin-α-carbonsäureanilid-β-dithiocarbonsäure]-methylenester, Bis-[2.4-diphenyl-semicarbazid-dithiocarbonsäure-(1)]-methylenester $C_{29}H_{26}O_2N_6S_4 = [C_6H_5 \cdot N(CO \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot CS \cdot S]_2CH_2$. *B.* Beim Erhitzen von Bis-[phenylhydrazin-β-dithiocarbonsäure]-methylenester (S. 73) mit Phenylisocyanat auf 115—120° (BUSCH, *J. pr.* [2] **93**, 43). — Nadeln (aus Aceton). — Spaltet bei 125° Phenylisocyanat ab.

Phenylhydrazin-α-carbonsäureanilid-β-dithiocarbonsäure-carbäthoxymethylester, 2.4-Diphenyl-semicarbazid-dithiocarbonsäure-(1)-carbäthoxymethylester $C_{18}H_{19}O_3N_3S_2 = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot CS_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Phenylhydrazin-β-dithiocarbonsäure-carbäthoxymethylester (S. 73) und Phenylisocyanat in siedendem Benzol (BUSCH, *J. pr.* [2] **93**, 48). — Prismen (aus Alkohol). F: 151—152°. Leicht löslich in Chloroform und Aceton, schwerer in Alkohol.

β-Methyl-phenylhydrazin-α-carbonsäureanilid-β-thiocarbonsäurechlorid, 1-Methyl-2.4-diphenyl-semicarbazid-thiocarbonsäure-(1)-chlorid $C_{15}H_{14}ON_3ClS = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot N(CSCl) \cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von 1-Methyl-2.4-diphenyl-semicarbazid (S. 70) mit Thiophosgen in Benzol (BUSCH, LIMPACH, *B.* **44**, 580). — Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt gegen 150°. Leicht löslich in heißem Benzol, löslich in Äther. — Geht beim Schmelzen oder bei der Einw. von wäßrig-alkoholischer Kalilauge in 2-Methyl-1.4-diphenyl-3-thio-urazol (Syst. No. 3888) über. Gibt beim Kochen mit Quecksilberoxyd in Alkohol 2-Methyl-1.4-diphenyl-urazol (Syst. No. 3888).

β-Methyl-phenylhydrazin-β-carbonsäurephenylhydrazid-α-thiocarbonsäure-anilid, 2-Methyl-1.5-diphenyl-carbohydrazid-thiocarbonsäure-(1)-anilid $C_{21}H_{21}ON_5S = C_6H_5\cdot N(CS\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot N(CO\cdot NH\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Methyl-3-phenyl-5-oxo-2-phenylimino-1.3.4-thiodiazolidin (Syst. No. 4560) und Phenylhydrazin (Busch, Limpach, *B.* **44**, 574). — Nadeln (aus Alkohol). F: 187°. Schwer löslich in Alkohol und Chloroform, fast unlöslich in Benzol und Äther. Löst sich in alkoh. Kalilauge. — Liefert bei der Einw. von Eisenchlorid 2-Methyl-1.4-diphenyl-5-thio-urazol (Syst. No. 3888).

β-Methyl-phenylhydrazin-α-carbonsäurephenylhydrazid-β-thiocarbonsäure-anilid, 1-Methyl-2.5-diphenyl-carbohydrazid-thiocarbonsäure-(1)-anilid $C_{21}H_{21}ON_5S = C_6H_5\cdot N(CO\cdot NH\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot N(CS\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Methyl-3-phenyl-2-oxo-5-phenylimino-1.3.4-thiodiazolidin (Syst. No. 4560) und Phenylhydrazin (Busch, Limpach, *B.* **44**, 579). — Krystalle (aus Alkohol). F: 188,5°.

N.N'-Diphenyl-hydrazin-N.N'-dicarbonsäure, Hydrazobenzol-N.N'-dicarbonsäure $C_{14}H_{12}O_4N_2 = C_6H_5\cdot N(CO_2H)\cdot N(CO_2H)\cdot C_6H_5$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht beim Einleiten von Kohlendioxyd in die äther. Suspension der Additionsverbindung aus Azobenzol und Dikalium-Hydrazobenzol (Syst. No. 2092) (Schlenk, Appenrodt, Michael, Thal, *B.* **47**, 485). — $K_2C_{14}H_{10}O_4N_2$. Pulver. Zersetzt sich bei der Einw. von Wasser allmählich, sofort bei der Einw. von verd. Salzsäure unter Bildung von Hydrazobenzol.

e) Derivate der Carbonylphenylhydrazincarbonsäure $C_6H_5\cdot N(CO_2H)\cdot N:CO$.

Dithiokohlensäure-methylester-äthylester-[2.4-diphenyl-semicarbazon] $C_{17}H_{19}ON_3S_2 = C_6H_5\cdot N(CO\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot N:C(S\cdot CH_3)\cdot S\cdot C_2H_5$. Existiert in zwei stereoisomeren Formen (Busch, *B.* **45**, 79).

a) Höherschmelzende Form. *B.* Aus 2.4-Diphenyl-semicarbazid-dithiocarbonsäure-(1)-äthylester und Methyljodid in der berechneten Menge alkoh. Kalilauge (Busch, *B.* **45**, 80). — Rhombisch. Nadeln (aus Alkohol). F: 93—94°. Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. — Liefert beim Erwärmen mit alkoh. Kalilauge 1.4-Diphenyl-3-methylmercapto-1.2.4-triazolon-(5) (Syst. No. 3891) und Äthylmercaptan.

b) Niedrigerschmelzende Form. *B.* Aus 2.4-Diphenyl-semicarbazid-dithiocarbonsäure-(1)-methylester und Äthyljodid in der berechneten Menge alkoh. Kalilauge (Busch, *B.* **45**, 79). — Monokline Krystalle (aus Alkohol). F: 87—88°. Sehr leicht löslich in Benzol, Äther und Chloroform, leicht in Alkohol, löslich in warmem Gasolin. — Liefert beim Erwärmen mit alkoh. Kalilauge auf 50—60° 1.4-Diphenyl-3-äthylmercapto-1.2.4-triazolon-(5) (Syst. No. 3891) und Methylmercaptan.

Dithiokohlensäure-methylester-[2.4.6-trinitro-phenylester]-[2.4-diphenyl-semicarbazon] $C_{21}H_{16}O_7N_6S_2 = C_6H_5\cdot N(CO\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot N:C(S\cdot CH_3)\cdot S\cdot C_6H_2(NO_2)_3$. *B.* Aus 2.4-Diphenyl-semicarbazid-dithiocarbonsäure-(1)-methylester und Pikrylchlorid in der berechneten Menge alkoh. Kalilauge (Busch, *J. pr.* [2] **93**, 42). — Bräunlich orangerote Prismen (aus Benzol + Petroläther), ockerfarbige Krystalle (aus Eisessig). F: 154° (Zers.). Ziemlich leicht löslich in siedendem Benzol und Eisessig, löslich in Chloroform und Aceton, sehr schwer löslich in Alkohol und Äther, kaum löslich in Petroläther. — Liefert beim Kochen mit Alkohol geringe Mengen citronengelber Tafeln, die bei 186—187° unter Zersetzung schmelzen.

Dithiokohlensäure-methylester-benzylester-[2.4-diphenyl-semicarbazon] $C_{22}H_{21}ON_3S_2 = C_6H_5\cdot N(CO\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot N:C(S\cdot CH_3)\cdot S\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. Existiert in zwei stereoisomeren Formen, die beim Schmelzen oder Kochen mit Alkohol teilweise ineinander übergehen (Busch, *J. pr.* [2] **93**, 33, 34).

a) Höherschmelzende Form. *B.* Als Hauptprodukt aus 2.4-Diphenyl-semicarbazid-dithiocarbonsäure-(1)-benzylester und Methyljodid in der berechneten Menge alkoh. Kalilauge in der Kälte (Busch, *J. pr.* [2] **93**, 34). — Nadeln (aus Benzol), derbe Krystalle (aus Alkohol). F: 127°. Leicht löslich in Benzol, sehr leicht in Chloroform. — Liefert beim Erwärmen mit alkoh. Kalilauge 1.4-Diphenyl-3-methylmercapto-1.2.4-triazolon-(5) (Syst. No. 3891).

b) Niedrigerschmelzende Form. *B.* Als Hauptprodukt aus 2.4-Diphenyl-semicarbazid-dithiocarbonsäure-(1)-methylester und Benzylchlorid in der berechneten Menge wäßrig-alkoholischer Kalilauge, oder aus 2.4-Diphenyl-semicarbazid-dithiocarbonsäure-(1)-benzylester und Methyljodid beim Erwärmen mit der berechneten Menge wäßrig-alkoholischer Kalilauge (Busch, *J. pr.* [2] **93**, 33, 34). — Nadeln (aus Alkohol). F: 115—116°. Sehr leicht löslich in Chloroform, leicht in Benzol; ist in heißem Alkohol leichter löslich als die höherschmelzende Form. — Liefert beim Erwärmen mit alkoh. Alkali 1.4-Diphenyl-3-benzylmercapto-1.2.4-triazolon-(5) (Syst. No. 3891).

Dithiokohlensäure-methylester-[2-nitro-benzylester]-[2.4-diphenyl-semicarbazon] $C_{22}H_{20}O_3N_4S_2 = C_6H_5\cdot N(CO\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot N:C(S\cdot CH_3)\cdot S\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. Zur Konfiguration vgl. Busch, *J. pr.* [2] **93**, 38. — *B.* Aus 2.4-Diphenyl-semicarbazid-dithiocarbonsäure-(1)-methylester und 2-Nitro-benzylchlorid in der berechneten Menge alkoh.

Kalilauge (B., *J. pr.* [2] **93**, 38). Aus 2.4-Diphenyl-semicarbazid-dithiocarbonsäure-(1)-[2-nitro-benzylester] und Methyljodid in der berechneten Menge alkoh. Kalilauge (B., *J. pr.* [2] **93**, 39). — Prismen (aus Alkohol); F: 126°. Benzolhaltige Krystalle (aus Benzol); F: 116° bis 117°. Leicht löslich in Chloroform und heißem Benzol, ziemlich schwer in Alkohol und Äther. — Liefert beim Erwärmen mit alkoh. Alkali, in geringer Menge schon beim Kochen mit Alkohol, 1.4-Diphenyl-3-[2-nitro-benzylmercapto]-1.2.4-triazolon-(5).

Dithiokohlensäure - methylester - [4 - nitro - benzylester] - [2.4 - diphenyl - semicarbazon] $C_{22}H_{20}O_3N_4S_2 = C_6H_5\cdot N(CO\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot N:C(S\cdot CH_3)\cdot S\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. Existiert in zwei stereoisomeren Formen, die beim Schmelzen oder beim Kochen mit Alkohol teilweise ineinander übergehen (BUSCH, *B.* **45**, 75, 82).

a) Höherschmelzende Form. *B.* Als Hauptprodukt aus 2.4-Diphenyl-semicarbazid-dithiocarbonsäure-(1)-methylester und 4-Nitro-benzylchlorid in der berechneten Menge alkoh. Kalilauge (BUSCH, *B.* **45**, 83). — Farblose Tafeln (aus Chloroform + Alkohol). F: 147°. Leicht löslich in Chloroform und siedendem Benzol, schwer in Äther, kaum löslich in Petroläther. — Gibt beim Erwärmen mit alkoh. Kalilauge Methylmercaptan und 1.4-Diphenyl-3-[4-nitro-benzylmercapto]-1.2.4-triazolon-(5).

b) Niedrigerschmelzende Form. *B.* Als Hauptprodukt aus 2.4-Diphenyl-semicarbazid-dithiocarbonsäure-(1)-[4-nitro-benzylester] und Methyljodid in der berechneten Menge alkoh. Kalilauge (BUSCH, *B.* **45**, 82). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol), citronengelbe Spieße (aus Chloroform + Alkohol). F: 126°. Leicht löslich in Chloroform, schwer in Äther, kaum löslich in Petroläther; ist in Alkohol und Benzol leichter löslich als die höherschmelzende Form. — Liefert beim Erwärmen mit alkoh. Kalilauge 1.4-Diphenyl-3-methylmercapto-1.2.4-triazolon-(5).

Dithiokohlensäure - äthylester - [4 - nitro - benzylester] - [2.4 - diphenyl - semicarbazon] $C_{23}H_{22}O_3N_4S_2 = C_6H_5\cdot N(CO\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot N:C(S\cdot C_2H_5)\cdot S\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. Zur Konfiguration vgl. BUSCH, *J. pr.* [2] **93**, 37. — *B.* Aus 2.4-Diphenyl-semicarbazid-dithiocarbonsäure-(1)-äthylester und 4-Nitro-benzylchlorid in der berechneten Menge alkoh. Kalilauge (BUSCH, *J. pr.* [2] **93**, 37). Aus 2.4-Diphenyl-semicarbazid-dithiocarbonsäure-(1)-[4-nitro-benzylester] und Äthyljodid in der berechneten Menge alkoh. Kalilauge (B.). — Säulen (aus Alkohol). F: 142°. — Liefert mit Alkali 1.4-Diphenyl-3-[4-nitro-benzylmercapto]-1.2.4-triazolon-(5).

Dithiokohlensäure - benzylester - [4 - nitro - benzylester] - [2.4 - diphenyl - semicarbazon] $C_{28}H_{24}O_3N_4S_2 = C_6H_5\cdot N(CO\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot N:C(S\cdot CH_2\cdot C_6H_5)\cdot S\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. Existiert in zwei stereoisomeren Formen (BUSCH, *J. pr.* [2] **93**, 35).

a) Höherschmelzende Form. *B.* Neben der niedrigerschmelzenden Form bei der Einw. von 4-Nitro-benzylchlorid auf 2.4-Diphenyl-semicarbazid-dithiocarbonsäure-(1)-benzylester oder von Benzylchlorid auf 2.4-Diphenyl-semicarbazid-dithiocarbonsäure-(1)-[4-nitro-benzylester] in der berechneten Menge alkoh. Kalilauge (B., *J. pr.* [2] **93**, 36). — Nadeln (aus Chloroform + Alkohol oder aus Benzol). F: 128°. Leicht löslich in Chloroform, löslich in heißem Alkohol und Benzol, ziemlich schwer löslich in Äther. — Liefert bei kurzem Kochen mit alkoh. Kalilauge 1.4-Diphenyl-3-benzylmercapto-1.2.4-triazolon-(5).

b) Niedrigerschmelzende Form. *B.* s. o. bei der höherschmelzenden Form. — Fast farblose Nadeln (aus Alkohol); F: 122—123° (B., *J. pr.* [2] **93**, 36). Farblose benzolhaltige Nadeln (aus Benzol); F: 105—106°. Leicht löslich in Chloroform, löslich in heißem Alkohol und Benzol, ziemlich schwer löslich in Äther. — Liefert bei kurzem Kochen mit alkoh. Kalilauge 1.4-Diphenyl-3-[4-nitro-benzylmercapto]-1.2.4-triazolon-(5).

Dithiokohlensäure - [2 - nitro - benzylester] - [4 - nitro - benzylester] - [2.4 - diphenyl - semicarbazon] $C_{28}H_{23}O_5N_5S_2 = C_6H_5\cdot N(CO\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot N:C(S\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot NO_2)_2$. Existiert in zwei stereoisomeren Formen (BUSCH, *J. pr.* [2] **93**, 40).

a) Höherschmelzende Form. *B.* Aus 2.4-Diphenyl-semicarbazid-dithiocarbonsäure-(1)-[2-nitro-benzylester] und 4-Nitro-benzylchlorid in der berechneten Menge alkoh. Kalilauge (B., *J. pr.* [2] **93**, 40). — Gelbliche Blättchen (aus Chloroform + Alkohol). F: 151°. Leicht löslich in Chloroform und Aceton, ziemlich leicht in Benzol, schwer in Alkohol und Äther. — Liefert mit 1 Mol Ätzkali in Alkohol bei Zimmertemperatur 1.4-Diphenyl-3-[4-nitro-benzylmercapto]-1.2.4-triazolon-(5) in geringer Menge.

b) Niedrigerschmelzende Form. *B.* Aus 2.4-Diphenyl-semicarbazid-dithiocarbonsäure-(1)-[4-nitro-benzylester] und 2-Nitro-benzylchlorid in der berechneten Menge alkoh. Kalilauge (BUSCH, *J. pr.* [2] **93**, 41). — Gelbliche Nadeln (aus Chloroform + Alkohol). F: 147—148°. Leicht löslich in Chloroform und Aceton, ziemlich leicht in siedendem Benzol, schwer in Alkohol und Äther, fast unlöslich in Petroläther. — Liefert mit der berechneten Menge Ätzkali in Pyridin + Alkohol bei 50—60° 1.4-Diphenyl-3-[2-nitro-benzylmercapto]-1.2.4-triazolon-(5).

Dithiokohlensäure-methylester-carbäthoxymethylester-[2.4-diphenyl-semicarbazon] $C_{19}H_{21}O_3N_3S_2 = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot N{:}C(S \cdot CH_3) \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Existiert in zwei stereoisomeren Formen (BUSCH, *J. pr.* [2] **93**, 46).

a) Höherschmelzende Form. *B.* Aus 2.4-Diphenyl-semicarbazid-dithiocarbonsäure-(1)-carbäthoxymethylester (S. 75) und Methyljodid in der berechneten Menge alkoh. Kalilauge (B., *J. pr.* [2] **93**, 48). Neben der niedrigerschmelzenden Form bei der Einw. von Chloressigsäureäthylester auf 2.4-Diphenyl-semicarbazid-dithiocarbonsäure-(1)-methylester in der berechneten Menge alkoh. Kalilauge bei Zimmertemperatur (B., *J. pr.* [2] **93**, 46). — Nadeln (aus Chloroform + Alkohol). F: 112°. Sehr leicht löslich in siedendem Alkohol und Benzol, ziemlich schwer in Äther, sehr schwer in Petroläther. — Gibt beim Kochen mit alkoh. Kalilauge 1.4-Diphenyl-3-methylmercapto-1.2.4-triazolon-(5).

b) Niedrigerschmelzende Form. *B.* Aus 2.4-Diphenyl-semicarbazid-dithiocarbonsäure-(1)-methylester und Chloressigester in der berechneten Menge alkoh. Kalilauge bei Zimmertemperatur, neben der höherschmelzenden Form (BUSCH, *J. pr.* [2] **93**, 46). — Prismen (aus Alkohol oder Äther + Petroläther). F: 97°. Sehr leicht löslich in Chloroform, leicht in Äther, Benzol und heißem Alkohol, sehr schwer in Petroläther. — Liefert bei kurzem Erwärmen mit alkoh. Kalilauge 1.4-Diphenyl-3-carboxymethylmercapto-1.2.4-triazolon-(5).

Kupplungsprodukte aus Phenylhydrazin und Glykolsäure und weiteren acyclischen sowie isocyclischen Oxy-carbonsäuren mit 3 Sauerstoffatomen.

1-Phenyl-1-rhodanacetyl-semicarbazid $C_{10}H_{10}O_2N_4S = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot CH_2 \cdot S \cdot CN) \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Durch Einw. von Kaliumrhodanid auf 1-Phenyl-1-chloracetyl-semicarbazid in siedendem Alkohol (FRERICHS, FÖRSTER, *A.* **371**, 254). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 172—173°. — Gibt beim Kochen mit Wasser 4-Phenyl-5-oxo-2-imino-tetrahydro-1.3.4-thiodiazin (Syst. No. 4560).

Isobutyloxyessigsäure-phenylhydrazid $C_{12}H_{18}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Isobutyloxyessigsäure und Phenylhydrazin auf 120° (BLAISE, PICARD, *A. ch.* [8] **26**, 264). — Nadeln (aus Äther + Petroläther). F: 92°. Leicht löslich in Benzol, löslich in Äther, schwer löslich in Petroläther.

Mercaptoessigsäure-phenylhydrazid, Thioglykolsäure-phenylhydrazid $C_8H_{10}ON_2S = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot SH$. *B.* Durch Auflösen von Carbaminylthioglykolsäure-phenylhydrazid in $10^0/_0$igem Ammoniak und Fällen mit konz. Salzsäure in Kohlendioxyd-Atmosphäre (FRERICHS, FÖRSTER, *A.* **371**, 246). — Blättchen. F: 112—113°. Löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser. — Wird in alkoh. Lösung allmählich zu Dithiodiglykolsäure-bis-phenylhydrazid oxydiert.

Methylmercaptoessigsäure-phenylhydrazid, S-Methyl-thioglykolsäure-phenylhydrazid $C_9H_{12}ON_2S = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot S \cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von Carbaminylthioglykolsäure-phenylhydrazid mit Methyljodid und alkoh. Kalilauge im Rohr auf dem Wasserbad (FRERICHS, FÖRSTER, *A.* **371**, 247). — Blättchen (aus sehr verd. Alkohol). F: 104—105°. Sehr leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

Äthylmercaptoessigsäure-phenylhydrazid, S-Äthyl-thioglykolsäure-phenylhydrazid $C_{10}H_{14}ON_2S = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot S \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Carbaminylthioglykolsäure-phenylhydrazid und Äthylbromid in alkoh. Kalilauge im Rohr auf dem Wasserbad (FRERICHS, FÖRSTER, *A.* **371**, 247). — Blättchen. F: 84—85°. Sehr leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

Carboxymercaptoessigsäure-phenylhydrazid $C_9H_{10}O_3N_2S = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot S \cdot CO_2H$. *B.* Durch Erwärmen von Carbaminylthioglykolsäure-phenylhydrazid mit Chlorameisensäureäthylester in alkoh. Kalilauge (FRERICHS, FÖRSTER, *A.* **371**, 248). — Krystalle (aus Alkohol). F: 156—157°. — $KC_9H_9O_3N_2S$. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 212° bis 213°. Gibt mit Quecksilberchlorid und Ammoniak einen schwach violetten Niederschlag, der nach dem Trocknen dunkelblau wird.

Carbaminylmercaptoessigsäure-phenylhydrazid, Carbaminylthioglykolsäure-phenylhydrazid $C_9H_{11}O_2N_3S = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot S \cdot CO \cdot NH_2$ *(S. 322)*. *B.* Durch Einw. von Kaliumrhodanid auf ein Gemisch von Phenylhydrazin und Chloressigsäure in siedendem absolutem Alkohol (FRERICHS, FÖRSTER, *A.* **371**, 243). — Geht in wäßrig-alkoholischem Ammoniak bei der Einw. von Wasserstoffperoxyd in Dithiodiglykolsäure-bis-phenylhydrazid über. Gibt beim Behandeln mit alkoh. Kalilauge Kaliumcyanat und Thioglykolsäure-phenylhydrazid; analog wirkt $10^0/_0$iges Ammoniak.

Thiodiglykolsäure-amid-phenylhydrazid $C_{10}H_{13}O_2N_3S = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus Carbaminylthioglykolsäure-phenylhydrazid, Chloracetamid und alkoh. Kalilauge auf dem Wasserbad (FRERICHS, FÖRSTER, *A.* **371**, 248). — Blättchen (aus Alkohol). F: 135—136°. Leicht löslich in heißem Alkohol, fast unlöslich in Wasser.

Dithiodiglykolsäure - bis - phenylhydrazid $C_{16}H_{18}O_2N_4S_2 = [C_6H_5\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot S-]_2$ *(S. 322)*. *B.* Aus Carbaminylthioglykolsäure-phenylhydrazid in wäßrig-alkoholischem Ammoniak durch Einw. von Wasserstoffperoxyd (FRERICHS, FÖRSTER, *A.* **371**, 244). — Ziemlich schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

Methylmercaptoessigsäure - [β - methyl - β - phenyl - hydrazid] $C_{10}H_{14}ON_2S = C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot S\cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von Carbaminylthioglykolsäure-[β-methyl-β-phenyl-hydrazid] mit Methyljodid und alkoh. Kalilauge im Rohr auf dem Wasserbad (FRERICHS, FÖRSTER, *A.* **371**, 251). — Krystalle. F: 74—75°. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

Carbäthoxymercaptoessigsäure - [β - methyl - β - phenyl - hydrazid] $C_{12}H_{16}O_3N_2S = C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot S\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Carbaminylthioglykolsäure-[β-methyl-β-phenyl-hydrazid] und Chlorameisensäureäthylester in alkoh. Kalilauge (FRERICHS, FÖRSTER, *A.* **371**, 251). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 82—83°. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

α - [α - Phenyl - hydrazino] - isobuttersäureamid $C_{10}H_{15}ON_3 = C_6H_5\cdot N(NH_2)\cdot C(CH_3)_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch Reduktion von α-Nitrosoanilino-isobuttersäureamid (Ergw. Bd. XI/XII, S. 295) mit Zinkstaub und Essigsäure unter Kühlung (v. WALTHER, HÜBNER, *J. pr.* [2] **93**, 132). — Nadeln (aus Benzol). F: 118°. Löslich in heißem Wasser, Alkohol und Benzol, schwer löslich in Ligroin. —Bei der Einw. von Natriumnitrit in essigsaurer Lösung entsteht α-Nitrosoanilino-isobuttersäureamid. — $C_{10}H_{15}ON_3 + HCl$. Nadeln (aus Alkohol). F: 206°. Leicht löslich in Wasser und heißem Alkohol.

α - [β - Benzal - α - phenyl - hydrazino] - isobuttersäureamid $C_{17}H_{19}ON_3 = C_6H_5\cdot N(N:CH\cdot C_6H_5)\cdot C(CH_3)_2\cdot CO\cdot NH_2$ oder **5-Oxo-6.6-dimethyl-1.3-diphenyl-hexahydro-1.2.4-triazin** $C_{17}H_{19}ON_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kochen von α-[α-Phenyl-hydrazino]-isobuttersäureamid mit Benzaldehyd und konz. Salzsäure (v. WALTHER, HÜBNER, *J. pr.* [2] **93**, 134). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 128°. Löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Ligroin.

NH
OC $CH\cdot C_6H_5$
$(CH_3)_2C$ NH
N
C_6H_5

α - [β - Salicylal - α - phenyl - hydrazino] - isobuttersäureamid $C_{17}H_{19}O_2N_3 = C_6H_5\cdot N(N:CH\cdot C_6H_4\cdot OH)\cdot C(CH_3)_2\cdot CO\cdot NH_2$ oder **5 - Oxo - 6.6 - dimethyl - 1 - phenyl - 3 - [2 - oxy - phenyl] - hexahydro-1.2.4-triazin** $C_{17}H_{19}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von α-[α-Phenyl-hydrazino]-isobuttersäureamid mit Salicylaldehyd in essigsaurer Lösung (v. WALTHER, HÜBNER, *J. pr.* [2] **93**, 134). — Gelbliche Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 153°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, fast unlöslich in Ligroin und Wasser.

NH
OC $CH\cdot C_6H_4\cdot OH$
$(CH_3)_2C$ NH
N
C_6H_5

α-[β-Benzoyl-α-phenyl-hydrazino]-isobuttersäureamid $C_{17}H_{19}O_2N_3 = C_6H_5\cdot N(NH\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot C(CH_3)_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch Erwärmen von α-[α-Phenyl-hydrazino]-isobuttersäureamid mit Benzoylchlorid und Natronlauge (v. WALTHER, HÜBNER, *J. pr.* [2] **93**, 135). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 175°. Löslich in Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Wasser.

Diphenylglykolsäure-phenylhydrazid, Benzilsäure-phenylhydrazid $C_{20}H_{18}O_2N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot C(OH)(C_6H_5)_2$. *B.* Aus Benzilsäureazid und Phenylhydrazin in äther. Lösung (CURTIUS, *J. pr.* [2] **95**, 205). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 139—141°.

Kupplungsprodukte aus Phenylhydrazin und acyclischen sowie isocyclischen Oxy-carbonsäuren mit 4 und mehr Sauerstoffatomen.

Phenylhydrazid der inakt. α.γ-Dioxy-buttersäure $C_{10}H_{14}O_3N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus dem Lacton der inakt. α.γ-Dioxy-buttersäure (Syst. No. 2506) und Phenylhydrazin in Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur (NEF, *A.* **376**, 32; UPSON, *Am.* **45**, 471). — Nadeln (aus Essigester). F: 130—131° (N.), 129—130° (U.).

β.γ - Dioxy - buttersäure - phenylhydrazid $C_{10}H_{14}O_3N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus dem Lacton der β.γ-Dioxy-buttersäure (Syst. No. 2506) und Phenylhydrazin in Alkohol (NEF, *A.* **376**, 35). — Nadeln (aus Essigester). F: 99°.

Phenylhydrazid der Dioxybuttersäure aus Maltose $C_{10}H_{14}O_3N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot C_3H_5(OH)_2$. *B.* Durch Einw. von Phenylhydrazin auf die opt.-akt. Dioxybuttersäure aus Maltose (Ergw. Bd. III/IV, S. 143) (GLATTFELD, HANKE, *Am. Soc.* **40**, 987). — Tafeln (aus absol. Alkohol). F: 102,5°. $[\alpha]_D^{20}$: —13,0° (in Wasser; c = 3).

α.γ-Dioxy-β.δ-diphenyl-n-valeriansäure-phenylhydrazid $C_{23}H_{24}O_3N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot CH(OH)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus dem niedrigerschmelzenden α-Oxy-β.δ-diphenyl-γ-valerolacton (Syst. No. 2514) durch Einw. von Phenylhydrazin bei 50° (SPÄTH, *M.* **33**, 1048). — Krystalle (aus Alkohol). F: 184° (Zers.). — Wird durch wäßrig-alkoholische Salzsäure in α-Oxy-β.δ-diphenyl-γ-valerolacton und Phenylhydrazin gespalten. — Gibt mit Eisenchlorid oder Kaliumdichromat in konz. Schwefelsäure schmutzigbraune Färbungen.

α.γ-Dioxy-β.δ-diphenyl-n-valeriansäure-phenylhydrazid-imid bezw. **α.γ-Dioxy-β.δ-diphenyl-n-valeriansäure-amid-phenylhydrazon** $C_{23}H_{25}O_2N_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot CH(OH)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_5\cdot NH\cdot N:C(NH_2)\cdot CH(OH)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus α.γ-Dioxy-β.δ-diphenyl-n-valeriansäurenitril (Ergw. Bd. X, S. 221) und Phenylhydrazin in absol. Alkohol bei schwachem Erwärmen (SPÄTH, *M.* **33**, 1049). — Nadeln. F: 142—147° (Zers.). — Geht beim Erhitzen mit verd. Alkohol in die Verbindung $C_{23}H_{22}O_2N_2$ (s. u.) über. Gibt mit Eisenchlorid oder Kaliumdichromat in konz. Schwefelsäure violette Färbungen.

Verbindung $C_{23}H_{22}O_2N_2$. *B.* s. o. — Farblose oder schwach gelbliche Nadeln. F: 184° (SPÄTH, *M.* **33**, 1050). — Gibt bei längerem Kochen mit Alkohol und konz. Salzsäure Phenylhydrazin und niedrigerschmelzendes α-Oxy-β.δ-diphenyl-γ-valerolacton. Gibt mit Eisenchlorid oder Kaliumdichromat in konz. Schwefelsäure violette Färbungen. — $C_{23}H_{22}O_2N_2 + HCl$. Nadeln.

[d-Erythronsäure]-phenylhydrazid $C_{10}H_{14}O_4N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot OH$ *(S. 328)*. F: 125°; $[\alpha]_D^{20}$: +17,1° (in Wasser; p = 4) (GLATTFELD, *Am.* **50**, 149).

[l-Erythronsäure]-phenylhydrazid $C_{10}H_{14}O_4N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot OH$ *(S. 328)*. *B.* Aus [l-Erythronsäure]-lacton (Syst. No. 2527) und Phenylhydrazin in Gegenwart von Alkohol (NEF, HEDENBURG, GLATTFELD, *Am. Soc.* **39**, 1641). — F: 126—127°. $[\alpha]_D^{20}$: —17,3° (in Wasser; p = 4).

[d-Threonsäure]-phenylhydrazid[1]) $C_{10}H_{14}O_4N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Durch Einw. von Phenylhydrazin auf das Lacton der d-Threonsäure (vgl. Ergw. Bd. III/IV, S. 147) in Gegenwart von Alkohol (NEF, HEDENBURG, GLATTFELD, *Am. Soc.* **39**, 1642). — Krystalle (aus absol. Alkohol). F: 157°. $[\alpha]_D^{20}$: +28,3° (in Wasser; p = 4).

[l-Threonsäure]-phenylhydrazid[1]) $C_{10}H_{14}O_4N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot OH$ *(S. 328)*. Blättchen (aus Alkohol). F: 157°; $[\alpha]_D$: —28,8° bis —29,0° (in Wasser; p = 4) (NEF, *A.* **403**, 265).

[d-Erythro-α.γ.δ-trioxy-n-valeriansäure]-phenylhydrazid $C_{11}H_{16}O_4N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus [d-Erythro-α.γ.δ-trioxy-n-valeriansäure]-lacton (Syst. No. 2527) und Phenylhydrazin in Gegenwart von Alkohol (NEF, *A.* **376**, 48). — Nadeln (aus Alkohol + Essigester). F: 150°. $[\alpha]_D^{20}$: +9,4° (in Wasser; p = 4). Sehr schwer löslich in siedendem Essigester. — Gibt beim Mischen mit der gleichen Menge [l-Erythro-α.γ.δ-trioxy-n-valeriansäure]-phenylhydrazid ein bei 130° schmelzendes Racemat.

[l-Erythro-α.γ.δ-trioxy-n-valeriansäure]-phenylhydrazid $C_{11}H_{16}O_4N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus [l-Erythro-α.γ.δ-trioxy-n-valeriansäure]-lacton (Syst. No. 2527) und Phenylhydrazin in Gegenwart von Alkohol (NEF, *A.* **376**, 28). — Nadeln (aus Alkohol). F: 150°. $[\alpha]_D^{20}$: —8,9° (in Wasser; p = 4). Sehr schwer löslich in siedendem Essigester. — Gibt mit [d-Erythro-α.γ.δ-trioxy-n-valeriansäure]-phenylhydrazid ein bei 130° schmelzendes Racemat.

[d-Threo-α.γ.δ-trioxy-n-valeriansäure]-phenylhydrazid $C_{11}H_{16}O_4N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus [d-Threo-α.γ.δ-trioxy-n-valeriansäure]-lacton (Syst. No. 2527) und Phenylhydrazin in Gegenwart von Alkohol (NEF, *A.* **376**, 21). — Nadeln (aus Essigester). F: 110°. $[\alpha]_D^{20}$: +26,4° (in Wasser; p = 4).

[l-Threo-α.γ.δ-trioxy-n-valeriansäure]-phenylhydrazid $C_{11}H_{16}O_4N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus [l-Threo-α.γ.δ-trioxy-n-valeriansäure]-lacton (Syst. No. 2527) und Phenylhydrazin in Gegenwart von Alkohol (NEF, *A.* **376**, 51). — Nadeln (aus Essigester). F: 110—112°. $[\alpha]_D^{20}$: —25,4° (in Wasser; p = 4).

[dl-Threo-α.γ.δ-trioxy-n-valeriansäure]-phenylhydrazid $C_{11}H_{16}O_4N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus gleichen Teilen der beiden opt.-akt. Modifikationen in Wasser (NEF, *A.* **376**, 52). — Nadeln (aus Alkohol + Essigester). F: 128° bis 130°.

---

[1]) Nach der neueren Nomenklatur sind die Bezeichnungen d- und l-Threonsäure zu vertauschen.

[β.γ.δ-Trioxy-n-capronsäure]-phenylhydrazid, Digitoxonsäure-phenylhydrazid $C_{12}H_{18}O_4N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot [CH(OH)]_3\cdot CH_3$ *(S. 329)*. Krystalle mit $2H_2O$ (aus Wasser). 1 Tl. löst sich in ca. 16,5 Tln. Wasser; bildet leicht übersättigte Lösungen (KILIANI, *B.* **48**, 344 Anm. 1).

2-Oxy-4.6-dimethoxy-β-phenyl-hydrozimtsäure-phenylhydrazid $C_{23}H_{24}O_4N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot C_6H_2(O\cdot CH_3)_2\cdot OH$. *B.* Aus 5.7-Dimethoxy-4-phenyl-3.4-dihydro-cumarin (Syst. No. 2535) und Phenylhydrazin auf dem Wasserbad (E. FISCHER, NOURI, *B.* **50**, 698). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 171—172° (korr.). In der Hitze leicht löslich in Aceton und Alkohol, ziemlich schwer in Benzol, sehr schwer in Wasser, Chloroform, Äther und Petroläther. — Gibt mit Eisenchlorid in konz. Schwefelsäure eine tiefrotviolette Färbung.

[d-Ribonsäure]-phenylhydrazid $C_{11}H_{16}O_5N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot [CH(OH)]_3\cdot CH_2\cdot OH$. $[\alpha]_D^{25}$: +16,1° (in Wasser; c = 2,5) (LEVENE, MEYER, *J. biol. Chem.* **31**, 625).

[d-Arabonsäure]-phenylhydrazid $C_{11}H_{16}O_5N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot [CH(OH)]_3\cdot CH_2\cdot OH$ *(S. 330)*. F: 213—214° (GLATTFELD, *Am.* **50**, 144). $[\alpha]_D^{20}$: —14,4°; $[\alpha]_D^{20}$: —25° (in Wasser; c = 1) (HUDSON, *Am. Soc.* **39**, 466); $[\alpha]_D^{25}$: —16,1° (in Wasser; c = 2,5) (LEVENE, MEYER, *J. biol. Chem.* **31**, 625).

[d-Lyxonsäure]-phenylhydrazid $C_{11}H_{16}O_5N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot [CH(OH)]_3\cdot CH_2\cdot OH$ *(S. 330)*. F: 162°; $[\alpha]_D^{20}$: —11,2° bis —12,6° (in Wasser; p = 4) (NEF, *A.* **403**, 249; vgl. *A.* **376**, 55 Anm.).

[l-Rhamnonsäure]-phenylhydrazid $C_{12}H_{18}O_5N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot [CH(OH)]_4\cdot CH_3$ *(S. 330)*. $[\alpha]_D^{20}$: +17,2° (in Wasser; c = 4) (HUDSON, *Am. Soc.* **39**, 468).

Isorhodeonsäure-phenylhydrazid, [d-Isorhamnonsäure]-phenylhydrazid $C_{12}H_{18}O_5N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot [CH(OH)]_4\cdot CH_3$. Ist der optische Antipode des im *Hptw.* *(S. 330)* beschriebenen Isorhamnonsäurephenylhydrazids. — *B.* Aus [d-Isorhamnonsäure]-lacton (Syst. No. 2548) und Phenylhydrazin (E. FISCHER, ZACH, *B.* **45**, 3772). — Sintert bei 148°, schmilzt bei 152°.

[α-d-Dextrometasaccharinsäure]-phenylhydrazid $C_{12}H_{18}O_5N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus α-d-Dextrometasaccharin (Syst. No. 2548) und Phenylhydrazin in Gegenwart von Alkohol (NEF, *A.* **376**, 99). — Flockiges Pulver (aus Essigester), Tafeln (aus Alkohol). F: 100—103°. Zeigt in 4%iger wäßriger Lösung keine Drehung.

[β-d-Dextrometasaccharinsäure]-phenylhydrazid $C_{12}H_{18}O_5N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus β-d-Dextrometasaccharin (Syst. No. 2548) und Phenylhydrazin in Gegenwart von Alkohol (NEF, *A.* **376**, 96; UPSON, *Am.* **45**, 478). — Blättrige Krystalle (aus Alkohol). F: 124—126° (N.), 125—130° (U.). $[\alpha]_D^{20}$: —30,7° (in Wasser; p = 4) (N.), —29,4° (in Wasser; p = 3,9) (U.).

[α-d-Galaktometasaccharinsäure]-phenylhydrazid, Metasaccharinsäure-phenylhydrazid $C_{12}H_{18}O_5N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot OH$ *(vgl. S. 330)*. Präparat von Nef und von Upson. *B.* Aus α-d-Galaktometasaccharin (Syst. No. 2548) und Phenylhydrazin in Gegenwart von Alkohol (NEF, *A.* **376**, 72; UPSON, *Am.* **45**, 466). — Nadeln (aus Alkohol oder Essigester). F: 113—115° (N.), 110—112° (U.). $[\alpha]_D^{20}$ (in Wasser; p = 4): +34,4° (N.), +36,6° (U.).

[β-d-Galaktometasaccharinsäure]-phenylhydrazid $C_{12}H_{18}O_5N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus β-d-Galaktometasaccharin (Syst. No. 2548) und Phenylhydrazin in Gegenwart von Alkohol (NEF, *A.* **376**, 78; UPSON, *Am.* **45**, 464). — Nadeln (aus Alkohol). Sehr unbeständig. F: 96° (N., *A.* **357**, 304). $[\alpha]_D^{20}$: ca. —2° (in Wasser; p = 4) (N., *A.* **376**, 78, 81).

Saccharinsäure-phenylhydrazid $C_{12}H_{18}O_5N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot OH$ *(S. 330)*. F: 167—169°; $[\alpha]_D^{20}$: +50,3° (in Wasser; p = 4) (NEF, *A.* **376**, 100).

[α-d-Isosaccharinsäure]-phenylhydrazid $C_{12}H_{18}O_5N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot C(OH)(CH_2\cdot OH)\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus α-d-Isosaccharin (Syst. No. 2548) und Phenylhydrazin in Gegenwart von Alkohol (NEF, *A.* **376**, 72). — Nadeln (aus Alkohol). F: 120—122°. $[\alpha]_D^{20}$: +19,6° (in Wasser; p = 4).

Antiaronsäure-phenylhydrazid $C_{12}H_{18}O_5N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot C_5H_{11}O_4$. *B.* Aus Antiaronsäurelacton (Syst. No. 2548) und Phenylhydrazin in siedendem Alkohol (KILIANI, *B.* **46**, 670). — Nadeln. F: 143—145°. Schwer löslich in kaltem Wasser.

[d-Weinsäure]-bis-phenylhydrazid $C_{16}H_{18}O_4N_4 = [C_6H_5\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot CH(OH)-]_2$ *(S. 331)*. *B.* Aus d-Weinsäurediazid und Phenylhydrazinacetat in wäßr. Lösung (CURTIUS, *J. pr.* [2] **95**, 227). — Schmilzt unter Zersetzung gegen 226°.

[d-Allonsäure]-phenylhydrazid $C_{12}H_{18}O_6N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot [CH(OH)]_4\cdot CH_2\cdot OH$. Tafeln (aus Wasser). $[\alpha]_D^{20}$: +25,5° bis +25,9° (in Wasser; c = 1) (LEVENE, MEYER, *J. biol. Chem.* **31**, 625).

[d-Altronsäure]-phenylhydrazid $C_{12}H_{18}O_6N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot [CH(OH)]_4\cdot CH_2\cdot OH$. $[\alpha]_D^{20}$: —15,9° (in Wasser; c = 1) (LEVENE, MEYER, *J. biol. Chem.* **31**, 625).

[d-Gluconsäure]-phenylhydrazid $C_{12}H_{18}O_6N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot [CH(OH)]_4\cdot CH_2\cdot OH$ *(S. 331)*. $[\alpha]_D^{20}$: +12° (in Wasser; p = 2) (NEF, *A.* **403**, 303); $[\alpha]_D^{25}$: +18° (in Wasser; c = 1) (LEVENE, MEYER, *J. biol. Chem.* **31**, 625).

[l-Gulonsäure]-phenylhydrazid[1] $C_{12}H_{18}O_6N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot [CH(OH)]_4\cdot CH_2\cdot OH$ *(S. 332)*. Blättchen (aus Alkohol). F: 147° (NEF, *A.* **403**, 271). $[\alpha]_D^{20}$: +13,7° (in Wasser; p = 4) (N.), +13,5° bis +13,9° (in Wasser; c = 1) (LEVENE, MEYER, *J. biol. Chem.* **31**, 625).

[d-Talonsäure]-phenylhydrazid $C_{12}H_{18}O_6N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot [CH(OH)]_4\cdot CH_2\cdot OH$ *(S. 332)*. F: 160—162° (NEF, *A.* **403**, 281), 159° (HEDENBURG, CRETCHER, *Am. Soc.* **49**, 481). $[\alpha]_D^{20}$: —25,1° (in Wasser) (N.); $[\alpha]_D^{25}$: —25,4° (in Wasser; c = 2,5) (H., CR.).

[d-Mannonsäure]-phenylhydrazid $C_{12}H_{18}O_6N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot [CH(OH)]_4\cdot CH_2\cdot OH$ *(S. 332)*. $[\alpha]_D^{20}$: —8,1° (in Wasser; c = 2,8) (HUDSON, *Am. Soc.* **39**, 467); $[\alpha]_D^{20}$: —10,7° (in Wasser; c = 1) (LEVENE, MEYER, *J. biol. Chem.* **31**, 625). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser (NEF, *A.* **403**, 304).

[d-Galaktonsäure]-phenylhydrazid $C_{12}H_{18}O_6N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot [CH(OH)]_4\cdot CH_2\cdot OH$ *(S. 332)*. F: 203° (NEF, *A.* **403**, 280). $[\alpha]_D^{20}$: +10,4° (in Wasser; c = 2) (N.); $[\alpha]_D^{25}$: +12,2° (in Wasser; c = 1) (LEVENE, MEYER, *J. biol. Chem.* **31**, 625). — Wird beim Umkrystallisieren aus Wasser teilweise hydrolysiert (N.).

[l-Idonsäure]-phenylhydrazid[2] $C_{12}H_{18}O_6N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot [CH(OH)]_4\cdot CH_2\cdot OH$. Krystallinische Masse; läßt sich nicht umkrystallisieren. Schmilzt bei 100—110° (NEF, *A.* **403**, 272). Sehr leicht löslich in Wasser und heißem Alkohol, schwer in heißem Essigester (N.). $[\alpha]_D^{20}$: —12,4° (in Wasser; p = 2) (N.), —15,3° (in Wasser; c = 1) (LEVENE, MEYER, *J. biol. Chem.* **31**, 625).

[Rhodeo-α-hexonsäure]-phenylhydrazid $C_{13}H_{20}O_6N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot [CH(OH)]_5\cdot CH_3$. *B.* Aus [Rhodeo-α-hexonsäure]-lacton (Syst. No. 2568) und Phenylhydrazin in heißem Wasser (KRAUZ, *B.* **43**, 486). — Blättchen (aus Wasser). F: 231° (Zers.) bei raschem Erhitzen. Leicht löslich in heißem Wasser, unlöslich in siedendem Alkohol, Äther und Aceton.

[Rhodeo-β-hexonsäure]-phenylhydrazid $C_{13}H_{20}O_6N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot [CH(OH)]_5\cdot CH_3$. *B.* analog der vorangehenden Verbindung. — Gelbliche Schuppen. F: 211° (Zers.) bei raschem Erhitzen (KRAUZ, *B.* **43**, 487). Löslich in heißem Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther und Aceton.

[d-Gluco-α-heptonsäure]-phenylhydrazid $C_{13}H_{20}O_7N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot [CH(OH)]_5\cdot CH_2\cdot OH$ *(S. 333)*. $[\alpha]_D^{20}$: +9,3° (in Wasser; c = 3,5) (HUDSON, *Am. Soc.* **39**, 468).

[d-Manno-α-heptonsäure]-phenylhydrazid $C_{13}H_{20}O_7N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot [CH(OH)]_5\cdot CH_2\cdot OH$ *(S. 333)*. $[\alpha]_D^{20}$: +21° (in Wasser; c = 3,3) (HUDSON, *Am. Soc.* **39**, 468).

[d-Manno-β-heptonsäure]-phenylhydrazid $C_{13}H_{20}O_7N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot [CH(OH)]_5\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus d-Manno-β-heptonsäure (Ergw. Bd. III/IV, S. 200) und Phenylhydrazin in heißem Wasser (PEIRCE, *J. biol. Chem.* **23**, 331). — Nadeln (aus 70%igem Alkohol). F: 190° (unkorr.). $[\alpha]_D^{27}$: —25,8° (in Wasser; p = 4,2). Löslich in ca. 12 Tln. kaltem Wasser und in ca. 15 Tln. siedendem 70%igem Alkohol, unlöslich in absol. Alkohol, Äther und Aceton.

[d-Gala-α-heptonsäure]-phenylhydrazid $C_{13}H_{20}O_7N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot [CH(OH)]_5\cdot CH_2\cdot OH$ *(S. 333)*. $[\alpha]_D^{20}$: +8,7° (in Wasser; c = 1,2) (HUDSON, *Am. Soc.* **39**, 468).

[dl-Idozuckersäure]-bis-phenylhydrazid (?) $C_{18}H_{22}O_6N_4 = C_6H_5\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot [CH(OH)]_4\cdot CO\cdot NH\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus dl-Idozuckersäure(?) (Ergw. Bd. III/IV, S. 201) beim Erwärmen mit Phenylhydrazin und Essigsäure (BEHREND, HEYER, *A.* **418**, 308, 315). — Gelbliches Krystallpulver (aus Phenylhydrazin). F: 217—218° (Zers.). Unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther.

Schleimsäure-bis-phenylhydrazid $C_{18}H_{22}O_6N_4 = C_6H_5\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot [CH(OH)]_4\cdot CO\cdot NH\cdot NH\cdot C_6H_5$ *(S. 334)*. F: 227° (CURTIUS, *J. pr.* [2] **95**, 242).

[d-Gluco-α.β-octonsäure]-phenylhydrazid $C_{14}H_{22}O_8N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot [CH(OH)]_6\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Durch Erwärmen des γ-Lactons der d-Gluco-α.β-octonsäure mit Phenylhydrazin und Wasser auf dem Wasserbad (E. FISCHER, *A.* **270**, 101). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt, rasch erhitzt, bei 170—172° (Zers.).

---

[1] Ist nach der neueren Nomenklatur als [d(+)-Gulonsäure]-phenylhydrazid zu bezeichnen.
[2] Ist nach der neueren Nomenklatur als [d(—)-Idonsäure]-phenylhydrazid zu bezeichnen.

[d-Gluco-α.α.α-nononsäure]-phenylhydrazid $C_{15}H_{24}O_9N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot [CH(OH)]_7 \cdot CH_2 \cdot OH$ *(S. 335)*. Nadeln (aus Wasser). F: 248° (PHILIPPE, *A. ch.* [8] **26**, 361). Löslich in heißem Wasser zu ca. 13%.

[d-Gluco-α.α.β-nononsäure]-phenylhydrazid $C_{15}H_{24}O_9N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot [CH(OH)]_7 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Durch Erhitzen von [d-Gluco-α.α.β-nononsäure]-lacton (Syst. No. 2569) mit Phenylhydrazin und etwas Wasser (PHILIPPE, *A. ch.* [8] **26**, 368). — Nadeln. F: 212° bis 213°. In kaltem Wasser leichter löslich als [d-Gluco-α.α.α-nononsäure]-phenylhydrazid.

[d-Gluco-α.α.α.α-deconsäure]-phenylhydrazid $C_{16}H_{26}O_{10}N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot [CH(OH)]_8 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Durch Erwärmen von [d-Gluco-α.α.α.α-deconsäure]-lacton (Syst. No. 2569) mit Phenylhydrazin und Wasser (PHILIPPE, *C. r.* **151**, 988; *A. ch.* [8] **26**, 392). — Blättchen (aus Wasser). F: 268°. 100 g siedendes Wasser lösen 0,7 g; unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol

[d-Gluco-α.α.α.β-deconsäure]-phenylhydrazid $C_{16}H_{26}O_{10}N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot [CH(OH)]_8 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Durch Erwärmen von [d-Gluco-α.α.α.β-deconsäure]-lacton (Syst. No. 2569) mit Phenylhydrazin und Wasser (PHILIPPE, *C. r.* **151**, 1367; *A. ch.* [8] **26**, 413). – Nadeln. F: 246°. Löslich in siedendem Wasser zu 6—7%, sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

Kupplungsprodukte aus Phenylhydrazin und acyclischen sowie isocyclischen Oxo-carbonsäuren mit 3 Sauerstoffatomen.

Glyoxylsäure-phenylhydrazon $C_8H_8O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N:CH \cdot CO_2H$. Existiert in zwei stereoisomeren Formen (BUSCH, ACHTERFELDT, SEUFERT, *J. pr.* [2] **92**, 1).

a) Höherschmelzende Form *(S. 335)*. *B.* Man setzt Dichloressigsäure mit 1 Mol Phenylhydrazin in Wasser um und hält die Lösung durch allmählichen Zusatz von Kalilauge schwach alkalisch (BUSCH, ACHTERFELDT, SEUFERT, *J. pr.* [2] **92**, 12). Aus Oximinomalonsäure beim Kochen mit Phenylhydrazin in saurer Lösung (WIELAND, BAUMANN, *A.* **392**, 207). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt unscharf gegen 138°, zersetzt sich bei 142—143° (B., A., S.); F: 141° (W., BAU.), 142—143° (E. MÜLLER, *B.* **47**, 3021). Leicht löslich in siedendem Alkohol, Eisessig, Essigester und Aceton, löslich in Äther, sehr schwer löslich in Benzol und Chloroform, unlöslich in Petroläther (B., A., S.). Elektrolytische Dissoziation in 70%igem Alkohol: B., A., S., *J. pr.* [2] **92**, 14. — Färbt sich am Licht rasch braungelb bis braun (B., A., S., *J. pr.* [2] **92**, 13). Liefert bei Gegenwart von Natriumäthylat in siedendem Alkohol mit Azidobenzol 1(oder 3)-[Phenylhydrazono-carboxy-methyl]-3(oder 1)-phenyl-triazen-(1) (Syst. No. 2228), mit 2.4.6-Tribrom-1-azido-benzol 2-Phenyl-tetrazol-carbonsäure-(5) und 2.4.6-Tribrom-anilin (DIMROTH, MERZBACHER, *B.* **43**, 2902). Gibt bei der Einw. von gesättigter alkoholischer Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur Glyoxylsäureäthylester-[phenylhydrazonoacetyl-phenylhydrazon] (S. 84) (B., A., S., *J. pr.* [2] **92**, 32). Liefert mit Phenylhydrazin und Essigsäure in verd. Alkohol unter Luftzutritt N.N'-Diphenyl-formazan (Syst. No. 2092) (B., A., S., *J. pr.* [2] **92**, 39). — $NH_4C_8H_7O_2N_2$. Hellgelbe Prismen (aus alkoh. Ammoniak). F: ca. 175° (Zers.) (B., A., S., *J. pr.* [2] **92**, 15). Verwittert an der Luft unter Ammoniak-Abspaltung. — $NaC_8H_7O_2N_2$. Blättchen. Sintert bei 250° unter Dunkelfärbung, schmilzt nicht bis 300° (B., A., S.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

b) Niedrigerschmelzende Form. *B.* Neben der höherschmelzenden Form beim Kochen von Dichloressigsäure mit 1 Mol Phenylhydrazin und 4 Mol Kalilauge in verd. Alkohol (BUSCH, ACHTERFELDT, SEUFERT, *J. pr.* [2] **92**, 12, 14). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). Sintert gegen 125° und zersetzt sich bei weiterem Erhitzen; schmilzt unter Zersetzung beim Eintauchen in ein auf 127–128° erhitztes Bad. Ziemlich leicht löslich in siedendem Benzol und Toluol, in den übrigen Lösungsmitteln leichter löslich als die höherschmelzende Form. Elektrolytische Dissoziation in 70%igem Alkohol: B., A., S. — Gibt beim Behandeln des Silbersalzes mit Methyljodid in Äther oder bei der Einw. von Dimethylsulfat in sodaalkalischer Lösung niedrigerschmelzendes Glyoxylsäuremethylester-phenylhydrazon (B., A., S., *J. pr.* [2] **92**, 27). Geht bei Einw. von methylalkoholischer Schwefelsäure größtenteils in die höherschmelzende Form und deren Methylester über (B., A., S., *J. pr.* [2] **92**, 14). Liefert bei der Einw. von salpetriger Säure Benzolazoformaldoxim (Syst. No. 2092) (B., A., S., *J. pr.* [2] **92**, 35). — $NaC_8H_7O_2N_2$. Gelbliche Blättchen. Sintert von 230° an, schmilzt unter Zersetzung gegen 273° (B., A., S., *J. pr.* [2] **92**, 15). Sehr leicht löslich in Wasser.

Glyoxylsäuremethylester-phenylhydrazon $C_9H_{10}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N:CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Existiert in zwei stereoisomeren Formen.

a) Höherschmelzende Form *(S. 336)*. *B.* Aus den beiden Formen des Glyoxylsäurephenylhydrazons durch ca. 12-stündige Einw. von methylalkoholischer Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur (BUSCH, ACHTERFELDT, SEUFERT, *J. pr.* [2] **92**, 26). — Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol). F: 136—137°. Leicht löslich in warmem Alkohol und Benzol, sehr leicht in Äther und Eisessig. — Geht bei 145—150° teilweise in die niedrigerschmelzende

Form über (B., A., S., *J. pr.* [2] **92**, 30). Liefert mit Natriumnitrit und wäßrig-alkoholischer Salzsäure in der Kälte Benzolazo-oximinoessigsäuremethylester (Syst. No. 2092) (B., A., S., *J. pr.* [2] **92**, 35). Geht bei längerer Einw. von gesättigter alkoholischer Salzsäure in Glyoxylsäureäthylester-[phenylhydrazonoacetyl-phenylhydrazon] (s. u.) über (B., A., S., *J. pr.* [2] **92**, 32). Gibt beim Kochen mit Acetanhydrid und Natriumacetat Glyoxylsäuremethylester-[acetylphenylhydrazon] (B., A., S., *J. pr.* [2] **92**, 34).

b) Niedrigerschmelzende Form. *B.* Aus niedrigerschmelzendem Glyoxylsäurephenylhydrazon durch Behandlung des Silbersalzes mit Methyljodid in Äther oder durch Einw. von Dimethylsulfat in sodaalkalischer Lösung (Busch, Achterfeldt, Seufert, *J. pr.* [2] **92**, 27). Aus der höherschmelzenden Form beim Erhitzen auf 145—150° (B., A., S., *J. pr.* [2] **92**, 30). — Gelbliche Krystalle (aus Petroläther). Schmilzt unscharf gegen 70°. — Gibt mit Acetanhydrid und Natriumacetat das Acetylderivat der höherschmelzenden Form (B., A., S., *J. pr.* [2] **92**, 34).

Glyoxylsäureäthylester-phenylhydrazon $C_{10}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot N:CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 336)*. F: 129—130° (Zerner, *M.* **34**, 1622), 128° (Scheiber, Herold, *B.* **46**, 1108).

Glyoxylsäure-methylphenylhydrazon $C_9H_{10}O_2N_2 = C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot N:CH\cdot CO_2H$. Diese Konstitution kommt der von H. Meyer (*B.* **37**, 3592) als Glyoxylsäuremethylester-methylphenylhydrazon beschriebenen Verbindung *(Hptw., S. 337)* zu (Busch, Renner, *B.* **66**, 1770). — *B.* Aus Dichloressigsäure und α-Methyl-phenylhydrazin, am besten in Gegenwart von Alkalilauge (Busch, Achterfeldt, Seufert, *J. pr.* [2] **92**, 23). Aus Glyoxylsäure und α-Methyl-phenylhydrazin in essigsaurer Lösung (B., R.). — Blätter (aus Alkohol oder aus Äther + Petroläther), Nadeln (aus Benzol). F: 165—167° (Zers.) (B., A., S.; B., R.). Leicht löslich in Aceton, löslich in heißem Wasser, schwer löslich in Petroläther (B., A., S.). Sehr leicht löslich in verd. Ammoniak (B., R.).

Glyoxylsäuremethylester-methylphenylhydrazon $C_{10}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot N:CH\cdot CO_2\cdot CH_3$. Die im *Hptw. (S. 337)* unter dieser Formel beschriebene Verbindung von H. Meyer (*B.* **37**, 3592) ist als Glyoxylsäure-methylphenylhydrazon (s. o.) erkannt worden (Busch, Renner, *B.* **66**, 1770). — *B.* Aus Glyoxylsäure-methylphenylhydrazon durch Einw. von methylalkoholischer Schwefelsäure oder durch Behandlung mit Dimethylsulfat in sodaalkalischer Lösung (Busch, Achterfeldt, Seufert, *J. pr.* [2] **92**, 29). — Gelbliche Platten oder Säulen (aus Alkohol). F: 61—62°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Petroläther.

Glyoxylsäure-äthylphenylhydrazon $C_{10}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5\cdot N(C_2H_5)\cdot N:CH\cdot CO_2H$ *(S. 337)*. *B.* Aus Dichloressigsäure und α-Äthyl-phenylhydrazin (Busch, Achterfeldt, Seufert, *J. pr.* [2] **92**, 23).

Glyoxylsäuremethylester-acetylphenylhydrazon $C_{11}H_{12}O_3N_2 = C_6H_5\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot N:CH\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus den beiden Glyoxylsäuremethylester-phenylhydrazonen (s. o.) beim Kochen mit Acetanhydrid und Natriumacetat (Busch, Achterfeldt, Seufert, *J. pr.* [2] **92**, 34). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 105°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln außer Petroläther, etwas löslich in siedendem Wasser. — Liefert bei der Verseifung mit alkoh. Kalilauge das höherschmelzende Glyoxylsäuremethylester-phenylhydrazon.

Glyoxylsäure-[2.4-diphenyl-semicarbazon] $C_{15}H_{13}O_3N_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot N(C_6H_5)\cdot N:CH\cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifung des Methylesters (s. u.) mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge (Busch, Achterfeldt, Seufert, *J. pr.* [2] **92**, 38). — Nadeln (aus Alkohol). F: 191° (Zers.).

Glyoxylsäuremethylester-[2.4-diphenyl-semicarbazon] $C_{16}H_{15}O_3N_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot N(C_6H_5)\cdot N:CH\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem höherschmelzenden Glyoxylsäuremethylester-phenylhydrazon und Phenylisocyanat bei 120° (Busch, Achterfeldt, Seufert, *J. pr.* [2] **92**, 37). — Nadeln (aus Alkohol). F: 159°. Leicht löslich in siedendem Alkohol und Benzol, schwerer in Äther, schwer in Petroläther.

Glyoxylsäure-[phenylhydrazonoacetyl-phenylhydrazon] (Glyoxylsäure-[benzolazoacetyl-phenylhydrazon]) $C_{16}H_{14}O_3N_4 = C_6H_5\cdot NH\cdot N:CH\cdot CO\cdot N(C_6H_5)\cdot N:CH\cdot CO_2H$ oder $C_6H_5\cdot N:N\cdot CH_2\cdot CO\cdot N(C_6H_5)\cdot N:CH\cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Äthylester (s. u.) bei schwachem Erwärmen mit verd. Kalilauge (Busch, Achterfeldt, Seufert, *J. pr.* [2] **92**, 33). — Orangefarbene Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 225° (Zers.).

Glyoxylsäureäthylester-[phenylhydrazonoacetyl-phenylhydrazon] (Glyoxylsäureäthylester-[benzolazoacetyl-phenylhydrazon]) $C_{18}H_{18}O_3N_4 = C_6H_5\cdot NH\cdot N:CH\cdot CO\cdot N(C_6H_5)\cdot N:CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ oder $C_6H_5\cdot N:N\cdot CH_2\cdot CO\cdot N(C_6H_5)\cdot N:CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus den höherschmelzenden Formen des Glyoxylsäure-phenylhydrazons oder des Glyoxylsäuremethylester-phenylhydrazons bei längerer Einw. von gesättigter alkoholischer Salzsäure (Busch, Achterfeldt, Seufert, *J. pr.* [2] **92**, 32). — Orangerote Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 154°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Benzol und Chloroform. — Wird durch Zinkstaub und Essigsäure sehr leicht reduziert.

Brenztraubensäure-phenylhydrazon $C_9H_{10}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N:C(CH_3) \cdot CO_2H$ *(S. 338)*. *B.* Aus α.α-Dibrom-propionsäure und Phenylhydrazin in Gegenwart von Alkali (BUSCH, ACHTERFELDT, SEUFERT, *J. pr.* [2] **92**, 24). — Nadeln (aus Wasser). F: 192° (CURTIUS, *B.* **45**, 1072). — Gibt bei der Reduktion mit Aluminiumamalgam und etwas Wasser in warmem Alkohol Alanin (E. FISCHER, GROH, *A.* **383**, 367). Liefert bei der Einw. von salpetriger Säure Benzolazoacetaldoxim (Syst. No. 2092) (B., A., S., *J. pr.* [2] **92**, 36).

Brenztraubensäure-nitril-phenylhydrazon, Acetylcyanid-phenylhydrazon $C_9H_9N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N:C(CH_3) \cdot CN$ *(S. 340)*. *B.* Durch Einw. von Benzoldiazoniumchlorid auf die Kaliumverbindung des α-Äthoxalyl-propionitrils in Gegenwart von Natriumacetat (WISLICENUS, SILBERSTEIN, *B.* **43**, 1836). — F: 150—151°.

Phenylhydrazon des Malonaldehydsäureamids, Phenylhydrazon des Formylessigsäureamids $C_9H_{11}ON_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N:CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ *(S. 343)*. Ist als Bis-phenylhydrazon des Mesoxalaldehydsäureamids (S. 89) erkannt worden (DAKIN, *Biochem. J.* **11**, 88).

Propionylameisensäurephenylhydrazon $C_{10}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N:C(C_2H_5) \cdot CO_2H$ *(S. 343)*. Krystalle (aus verd. Alkohol); F: 148,5° (FORSTER, MÜLLER, *Soc.* **97**, 134). Gelbliche Krystalle (aus Benzol); F: 151—152° (WISLICENUS, SILBERSTEIN, *B.* **43**, 1830).

Acetessigsäureäthylester-phenylhydrazon $C_{12}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N:C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 344)*. Liefert bei Reduktion mit Aluminiumamalgam und verd. Alkohol und nachfolgender Verseifung β-Amino-buttersäure (E. FISCHER, GROH, *A.* **383**, 365).

Acetessigsäure-benzoylphenylhydrazon $C_{17}H_{16}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot N:C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Äthylester (s. u.) beim Kochen mit alkoh. Kalilauge (AUWERS, *A.* **378**, 254). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 203°. Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln.

Acetessigsäureäthylester-benzoylphenylhydrazon $C_{19}H_{20}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot N:C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Acetessigester und salzsaurem α-Benzoyl-phenylhydrazin in verd. Alkohol (AUWERS, *A.* **378**, 254). — Krystalle (aus verd. Methanol). F: 144—145°. Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln.

Butyrylameisensäure-phenylhydrazon $C_{11}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N:C(CH_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO_2H$ *(S. 346)*. Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 101—102° (BLAISE, *Bl.* [4] **19**, 17).

Butyrylameisensäureäthylester-phenylhydrazon $C_{13}H_{18}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N:C(CH_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Phenylhydrazin und Butyrylameisensäureäthylester (Ergw. Bd. III/IV, S. 235) (BLAISE, *Bl.* [4] **19**, 16). Durch Einw. von Phenylhydrazin auf 4.4-Dimethyl-2-propyl-1.3-dioxolon-(5)-carbonsäure-(2)-äthylester (Syst. No. 2895) (B.). — Gelbliche Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 80—81°.

Lävulinsäure-phenylhydrazon $C_{11}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N:C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ *(S. 346)*. Liefert bei der Reduktion mit amalgamiertem Aluminium und verd. Alkohol γ-Amino-n-valeriansäure (E. FISCHER, GROH, *A.* **383**, 364).

Lävulinsäuremethylester-phenylhydrazon $C_{12}H_{16}O_2N_2 = (C_6H_5 \cdot NH \cdot N:C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Gelbliche Blätter (aus Alkohol). F: 105—106° (HARRIES, *A.* **406**, 223). Leicht löslich in heißem Alkohol.

Phenylhydrazon der β-Formyl-isobuttersäure, Brenzweinsäurehalbaldehyd-phenylhydrazon $C_{11}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N:CH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. F: 71—72° (BLAISE, *C. r.* **158**, 73). — Geht bei der Destillation unter vermindertem Druck in 1-Phenyl-6-oxo-5-methyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyridazin (Syst. No. 3563) über.

Isovalerylameisensäure-phenylhydrazon $C_{12}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N:C(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Isovalerylameisensäure und salzsaurem Phenylhydrazin in heißem Wasser (PLATTNER, *M.* **36**, 909). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol).

Methyläthylbrenztraubensäure-phenylhydrazon $C_{12}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N:C(CO_2H) \cdot CH(CH_3) \cdot C_2H_5$ *(S. 347)*. F: 132—133° (WISLICENUS, SILBERSTEIN, *B.* **43**, 1835).

β-Methyl-lävulinsäure-phenylhydrazon $C_{12}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N:C(CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus β-Methyl-lävulinsäure und Phenylhydrazin in Toluol bei Zimmertemperatur (PAULY, GILMOUR, WILL, *A.* **403**, 146). — Leicht zersetzliche Blättchen. F: 125°.

β-Methyl-lävulinsäure-methylester-phenylhydrazon $C_{13}H_{18}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N:C(CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus β-Methyl-lävulinsäuremethylester und Phenylhydrazin in Äther (PAULY, GILMOUR, WILL, *A.* **403**, 148). — Krystalle. F: 88°. Ziemlich schwer löslich in Äther, Methanol und Toluol. — Färbt sich an der Luft bald gelblich und zerfließt zu einem braunen Öl.

α-Äthyl-acetessigsäure-nitril-phenylhydrazon $C_{12}H_{15}N_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot N:C(CH_3)\cdot CH(C_2H_5)\cdot CN$. *B.* Aus α-Äthyl-acetessigsäurenitril und Phenylhydrazin in siedendem Alkohol (MOHR, *J. pr.* [2] **90**, 237). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 73—74°. Sehr leicht löslich in Alkohol. — Verharzt beim Aufbewahren, auch im Vakuumexsiccator. — Löslich in konz. Salzsäure mit citronengelber Farbe, die beim Kochen schwächer wird. Geht beim Kochen mit überschüssiger verdünnter Salzsäure in 1-Phenyl-5-amino-3-methyl-4-äthyl-pyrazol (Syst. No. 3564) über. Wandelt sich beim Kochen mit verd. Natronlauge anscheinend in eine isomere Verbindung $C_{12}H_{15}N_3$ (s. u.) um.

Verbindung $C_{12}H_{15}N_3$ (?). *B.* Beim Kochen von α-Äthyl-acetessigsäure-nitril-phenylhydrazon mit verd. Natronlauge (MOHR, *J. pr.* [2] **90**, 238). — Hellgelbe Prismen. F: 72° bis 73° bezw. 74—76°. Gibt mit dem Ausgangsmaterial Schmelzpunkts-Depression.

α-Propyl-acetessigsäure-nitril-phenylhydrazon $C_{13}H_{17}N_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot N:C(CH_3)\cdot CH(CH_2\cdot C_2H_5)\cdot CN$. *B.* Aus α-Propyl-acetessigsäurenitril und Phenylhydrazin auf dem Wasserbad (MOHR, *J. pr.* [2] **90**, 247). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 64°. — Zersetzt sich sehr rasch. Liefert beim Kochen mit verd. Salzsäure 1-Phenyl-5-amino-3-methyl-4-propyl-pyrazol (Syst. No. 3564).

α.α-Dimethyl-lävulinsäure-phenylhydrazon, Mesitonsäurephenylhydrazon $C_{13}H_{18}O_2N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot N:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$ *(S. 347)*. Mikroskopische Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 135° (TOIVONEN, *A.* **419**, 208). — Liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam und Essigsäure in Alkohol bei 5—8° 2.4.4-Trimethyl-pyrrolidon-(5) (Syst. No. 3179) (HALLER, BAUER, *C. r.* **158**, 1091).

Phenylhydrazon des 1-Oxo-dokosan-carbonsäure-(1)-äthylamids $C_{31}H_{55}ON_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot N:C(CO\cdot NH\cdot C_2H_5)\cdot[CH_2]_{20}\cdot CH_3$. *B.* Aus 1-Oxo-dokosan-carbonsäure-(1)-äthylamid (Ergw. Bd. III/IV, S. 358) und Phenylhydrazin in heißem absolutem Alkohol (BRIGL, *H.* **95**, 187). — Gelbliche Krystalle (aus Alkohol). F: 96—98°.

β-Acetyl-acrylsäure-phenylhydrazon $C_{11}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot N:C(CH_3)\cdot CH:CH\cdot CO_2H$ *(S. 348)*. F: 160° (Zers.) bei raschem Erhitzen (WOLFF, *A.* **264**, 251), 158° bei langsamem Erhitzen (RINKES, VAN HASSELT, *C.* **1917 I**, 208).

β-Acetyl-acrylsäure-methylester-phenylhydrazon $C_{12}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot N:C(CH_3)\cdot CH:CH\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus β-Acetyl-acrylsäuremethylester und Phenylhydrazin in Äther (PAULY, GILMOUR, WILL, *A.* **403**, 151). — Goldgelbe Krystalle (aus Toluol). F: 156° (P., G., W.; RINKES, VAN HASSELT, *Chem. Weekbl.* **13** [1916], 1225).

[2-Methyl-cyclopropyl]-glyoxylsäure-phenylhydrazon $C_{12}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot N:C(CO_2H)\cdot C_3H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus [2-Methyl-cyclopropyl]-glyoxylsäure und Phenylhydrazin in verd. Essigsäure (WOHLGEMUTH, *A. ch.* [9] **3**, 155). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 130° (bei langsamem Erhitzen), 133° (im Quecksilberbad). Ziemlich leicht löslich in kaltem Benzol, löslich in Aceton, unlöslich in Petroläther.

α-Allyl-acetessigsäure-nitril-phenylhydrazon $C_{13}H_{15}N_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot N:C(CH_3)\cdot CH(CH_2\cdot CH:CH_2)\cdot CN$. *B.* Aus α-Allyl-acetessigsäurenitril und Phenylhydrazin in siedendem absolutem Alkohol (MOHR, *J. pr.* [2] **90**, 250). — Prismen (aus Alkohol). F: 60°. — Zersetzt sich rasch.

Cyclohexanon-(4)-carbonsäure-(1)-methylphenylhydrazon $C_{14}H_{18}O_2N_2 = C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot N:C_6H_9\cdot CO_2H$. *B.* Aus Cyclohexanon-(4)-carbonsäure-(1) und α-Methyl-phenylhydrazin in verd. Essigsäure (MILLS, BAIN, *Soc.* **105**, 70). — Krystalle (aus Essigester). F: 138—139° (Zers.). — Die Lösungen färben sich beim Aufbewahren rot.

Cyclohexanon-(4)-carbonsäure-(1)-benzoylphenylhydrazon $C_{20}H_{20}O_3N_2 = C_6H_5\cdot N(CO\cdot C_6H_5)\cdot N:C_6H_9\cdot CO_2H$. *B.* Aus Cyclohexanon-(4)-carbonsäure-(1) und essigsaurem α-Benzoyl-phenylhydrazin in wenig Alkohol (MILLS, BAIN, *Soc.* **105**, 68). — Krystalle (aus Benzol). F: 169—171°. — Läßt sich über das Chininsalz in eine rechtsdrehende Form überführen, deren Salze beim Aufbewahren in Lösung allmählich, beim Ansäuern sofort racemisiert werden. — Chininsalz $C_{20}H_{24}O_2N_2 + C_{20}H_{20}O_3N_2 + H_2O$. Nadeln (aus verd. Methanol). F: 139—141°.

Phenylhydrazon der 5.5-Dimethyl-bicyclo-[0.1.2]-pentanon-(3)-carbonsäure-(1) bezw. der 1.1-Dimethyl-cyclopenten-(2)-on-(4)-carbonsäure-(2) $C_{14}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot N:C_5H_4(CH_3)_2\cdot CO_2H$ *(S. 349)*[1]. F: 222°; zersetzt sich unmittelbar oberhalb des Schmelzpunkts (TOIVONEN, *A.* **419**, 210).

[1]) Zur Konstitution vgl. Ergw. Bd. X, S. 301 Anm.

Phenylhydrazon des 1-Methyl-cyclohexen-(1)-on-(3)-essigsäure-(2)-methylesters (?) $C_{16}H_{20}O_2N_2$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot N:C—CH_2—CH_2$ / $CH_3\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot C:C(CH_3)\cdot CH_2$ (?). *B.* Aus 1-Methyl-cyclohexen-(1)-on-(3)-essigsäure-(2)-methylester (?) (Ergw. Bd. X, S. 301) und Phenylhydrazinacetat in Alkohol (HARRIES, *A.* **406**, 224). — Nadeln (aus Alkohol). F: 184—185°.

Phenylhydrazon des „Anhydrodiacetylvaleriansäuremethylesters" $C_{16}H_{20}O_2N_2$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot N:C_6H_6(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus „Anhydrodiacetylvaleriansäuremethylester" (Ergw. Bd. X, S. 302) und Phenylhydrazinacetat (HARRIES, ADAM, *B.* **49**, 1036). — Goldgelbe Blättchen (aus Alkohol). Sintert bei 128°, F: 135° (Zers.).

Phenylhydrazon der Oxo-carbonsäure $C_9H_{12}O_3$ (Ergw. Bd. X, S. 302) $C_{15}H_{18}O_2N_2$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot N:C_8H_{11}\cdot CO_2H$. Blättchen (aus Benzol). F: 176° (SERNAGIOTTO, *R. A. L.* [5] **23** II, 72; *G.* **47** I, 156).

dl-Camphenonsäure-phenylhydrazon $C_{16}H_{20}O_2N_2$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot N:C_9H_{13}\cdot CO_2H$. *B.* Aus dl-Camphenonsäure (Ergw. Bd. X, S. 304) und Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung (HINTIKKA, *C.* **1919** I, 840). — Krystalle (aus Alkohol). F: 142—143°.

Phenylhydrazon des linksdrehenden 6-Cyan-dihydrocarvons $C_{17}H_{21}N_3$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot N:C<^{CH_2\cdot CH[C(CH_3):CH_2]}_{CH(CH_3)—CH(CN)}>CH_2$. *B.* Aus linksdrehendem 6-Cyan-dihydrocarvon (Ergw. Bd. X, S. 305) und 1 Mol Phenylhydrazin bei $^1/_2$-stündigem Erwärmen (LAPWORTH, STEELE, *Soc.* **99**, 1880). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung zwischen 113° und 116°. — Geht beim Aufbewahren in einen dunkelroten Sirup über.

Phenylglyoxylsäure-phenylhydrazon $C_{14}H_{12}O_2N_2$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot N:C(C_6H_5)\cdot CO_2H$ (*S. 350*). F: 163° (Zers.) (STRAUS, *A.* **393**, 308), 160—161° (Bad 140°) (DILTHEY, BÖTTLER, *B.* **52**, 2049).

Phthalaldehydsäurephenylhydrazon, 2-Formyl-benzoesäure-phenylhydrazon $C_{14}H_{12}O_2N_2$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus 1 Mol Phthalaldehydsäure und 1 Mol Phenylhydrazinhydrochlorid in Gegenwart von $^3/_4$ Mol Natriumcarbonat in Wasser (MITTER, SEN, *Soc.* **115**, 1146). — Gelbliche Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 106°. — Färbt sich an der Luft rot. Geht bei der Einw. von Essigsäure in (nicht näher beschriebenes) 3-Phenylhydrazino-phthalid $C_6H_4<^{CH\cdot NH\cdot NH\cdot C_6H_5}_{CO}>O$ über, das beim Kochen mit Eisessig N-Phenyl-phthalazon (Syst. No. 3568) liefert und durch Mercuriacetamid in Aceton zu 3-Phenylhydrazono-phthalid (Syst. No. 2479) oxydiert wird.

Isophthalaldehydsäurephenylhydrazon, 3-Formyl-benzoesäure-phenylhydrazon $C_{14}H_{12}O_2N_2$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ (*vgl. S. 352*). Präparat von Simonis. *B.* Aus je 1 Mol Isophthalaldehydsäure und Phenylhydrazin in Alkohol (SIMONIS, *B.* **45**, 1586). — Nadeln. F: 164°.

Terephthalaldehydsäurephenylhydrazon, 4-Formyl-benzoesäure-phenylhydrazon $C_{14}H_{12}O_2N_2$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ (*S. 352*). F: 225—226° (WEGSCHEIDER, SUIDA, *M.* **33**, 1010).

Terephthalaldehydsäuremethylester-phenylhydrazon $C_{15}H_{14}O_2N_2$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Terephthalaldehydsäuremethylester und Phenylhydrazinacetat in verd. Methanol (WEGSCHEIDER, SUIDA, *M.* **33**, 1013). — Gelbe Nädelchen (aus verd. Methanol), F: 144—146°. Wurde bei einem Versuch in einer labilen Form vom Schmelzpunkt 116—117° erhalten. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, fast unlöslich in Petroläther und Wasser.

3-Chlor-phenylbrenztraubensäure-phenylhydrazon $C_{15}H_{13}O_2N_2Cl$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot N:C(CO_2H)\cdot CH_2\cdot C_6H_4Cl$. *B.* Aus 3-Chlor-phenylbrenztraubensäure und Phenylhydrazinhydrochlorid in heißem Wasser (FLATOW, *H.* **64**, 385). — Gelbe Nadeln (aus Essigsäure). F: 159°.

Phenylformylessigsäuremethylester-phenylhydrazon $C_{16}H_{16}O_2N_2$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot N:CH\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO_2\cdot CH_3$ (*S. 353*). *B.* {Neben Phenylformylessigsäure-phenylhydrazid . . . (BÖRNER, Dissert. [Würzburg 1899], S. 45; *C.* **1900** I, 122}; WISLICENUS, *A.* **413**, 250). — F: 116—117°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Ligroin. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist violettrot und wird auf Zusatz von Eisenchlorid oder Kaliumdichromat braun.

Phenylformylessigsäuremethylester-diphenylhydrazon $C_{22}H_{20}O_2N_2$ = $(C_6H_5)_2N\cdot N:CH\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO_2\cdot CH_3$ (*S. 353*). *B.* {Aus der α-Form . . . (BÖRNER, Dissert. [Würzburg 1899], S. 51; *C.* **1900** I, 122}; WISLICENUS, *A.* **413**, 251). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb und wird auf Zusatz von Eisenchlorid violett.

p-Tolylglyoxylsäure-phenylhydrazon $C_{15}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Aus p-Tolylglyoxylsäure und Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung (Buchka, Irish, *B.* **20**, 1764). Aus dem Äthylester (s. u.) durch Verseifung mit alkoh. Natronlauge (Auwers, *B.* **44**, 600, 601). — Gelbe Nadeln (aus Ligroin + Benzol). F: 145—146° (Au.), 144° (B., I.). — Wird am Licht fast farblos (Au.).

p-Tolylglyoxylsäureäthylester-phenylhydrazon $C_{17}H_{18}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus je 1 Mol p-Tolylglyoxylsäureäthylester und Phenylhydrazin ohne Lösungsmittel (Auwers, *B.* **44**, 600, 601). — Krystalle (aus Ligroin + Petroläther). F: 94°. — Zersetzt sich beim Aufbewahren.

2-Nitro-4-carbomethoxy-phenylaceton-phenylhydrazon $C_{17}H_{17}O_4N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Methylester des 2-Nitro-4-carboxy-phenylacetons (Ergw. Bd. X, S. 334) und Phenylhydrazin (Borsche, Stackmann, Makaroff-Semljanski, *B.* **49**, 2228). — Orangefarbene Krystalle (aus Methanol). F: 116°.

α-Benzyl-acetessigsäurenitril-phenylhydrazon $C_{17}H_{17}N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CN$. *B.* Aus α-Benzyl-acetessigsäurenitril und Phenylhydrazin in absol. Alkohol (Mohr, *J. pr.* [2] **90**, 250). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 112°. — Zersetzt sich beim Aufbewahren ziemlich rasch; ist in alkoh. Lösung haltbar. Gibt beim Kochen mit Mineralsäuren oder Alkalilaugen 1-Phenyl-5-amino-3-methyl-4-benzyl-pyrazol (Syst. No. 3568).

4.6-Dinitro-3-acetonyl-phenylessigsäureäthylester-phenylhydrazon $C_{19}H_{20}O_6N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Rote Nadeln (aus Eisessig). F: 141—142° (Borsche, Bahr, *A.* **402**, 109).

Phenylhydrazon der festen Cinnamoylameisensäure $C_{16}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CO_2H) \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$ *(S. 355)*. Gelbe Krystalle. F: 163—165° (Ciusa, Bernardi, *G.* **41** I, 153; C., *G.* **49** I, 165). Löslich in warmer Sodalösung (C.). — Liefert beim Kochen mit Eisessig ein bei 195° (Zers.) schmelzendes Pyrazolin (C.). — Löslich in konz. Schwefelsäure mit orangeroter Farbe (C.).

2-Nitro-cinnamoylameisensäure-äthylester-phenylhydrazon $C_{18}H_{17}O_4N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus 2-Nitro-cinnamoylameisensäureäthylester und Phenylhydrazinacetat in Alkohol (Heller, *B.* **43**, 1926). — Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 143°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

2-Nitro-cinnamoylameisensäure-phenylhydrazid $C_{16}H_{13}O_4N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. Existiert in zwei stereoisomeren Formen.

a) Labile Form, „cis-Form“. Zur Konfiguration vgl. Heller, *B.* **43**, 1924. — *B.* Aus 2-Nitro-cinnamoylameisensäure und Phenylhydrazin in kaltem Alkohol (H., *B.* **43**, 1925). — Blaßgelbe Nadeln (aus Aceton + Petroläther). Lagert sich bei ca. 100° unter Gelbfärbung in die „trans-Form“ um und zeigt dann deren Schmelzpunkt. Sehr leicht löslich in Aceton, ziemlich schwer in warmem Chloroform, schwer in Äther. — Geht beim Umkrystallisieren aus 50%iger Essigsäure in die „trans-Form“ über. Bei der Einw. von sehr verd. Alkalien entsteht Indigo; Präparate, die bei längerem Aufbewahren im Dunkeln gelb geworden sind, zeigen diese Reaktion nicht.

b) Stabile Form, „trans-Form“. Zur Konfiguration vgl. H., *B.* **43**, 1924. — *B.* Aus 2-Nitro-cinnamoylameisensäure und Phenylhydrazin in heißer 50%iger Essigsäure (H., *B.* **43**, 1926). Aus der labilen Form beim Erhitzen auf 100° oder beim Umkrystallisieren aus 50%iger Essigsäure (H.). — Gelbe Nadeln (aus Essigsäure oder Alkohol), schwach gefärbte Nadeln (aus Aceton + Ligroin). F: 222° (Zers.). In Aceton schwerer löslich als die „cis-Form“.

Hydrindon-(1)-carbonsäure-(2)-äthylester-phenylhydrazon $C_{18}H_{18}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C_9H_7 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von Phenylhydrazin auf Hydrindon-(1)-carbonsäure-(2)-äthylester oder 1-Imino-hydrinden-carbonsäure-(2)-äthylester in siedendem Eisessig (Mitchell, Thorpe, *Soc.* **97**, 2273). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 101,5°.

2-Cyan-hydrindon-(1)-phenylhydrazon $C_{16}H_{13}N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C_9H_7 \cdot CN$. *B.* Durch Einw. von Phenylhydrazin auf 2-Cyan-hydrindon-(1) in warmer verdünnter Essigsäure (Mitchell, Thorpe, *Soc.* **97**, 2278) oder auf 1-Imino-2-cyan-hydrinden in heißem Eisessig (M., Th., *Soc.* **97**, 2277). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 160°.

Cinnamalbrenztraubensäure-phenylhydrazon $C_{18}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CO_2H) \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$. Existiert in 2 Formen.

a) Rote Form. *B.* Aus Cinnamalbrenztraubensäure und Phenylhydrazin in Gegenwart von überschüssiger Essigsäure (Ciusa, Bernardi, *G.* **41** I, 153). Aus der gelben Form durch Einw. von heißer Essigsäure oder beim raschen Verdunsten alkoh. Lösungen (C., B.). — Rote Krystalle. F: 168°. — Geht beim Umkrystallisieren aus Alkohol in die gelbe Form über.

b) Gelbe Form. *B.* Aus Cinnamalbrenztraubensäure und Phenylhydrazin in Alkohol (C., B., *G.* **41** I, 154). Aus der roten Form beim Umkrystallisieren aus Alkohol (C., B.). — Gelbe Krystalle. F: 175—176°. — Geht bei Einw. von heißer Essigsäure oder beim raschen Verdunsten alkoh. Lösungen in die rote Form über.

Cinnamalbrenztraubensäureäthylester-phenylhydrazon $C_{20}H_{20}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N:C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$. Gelbe Krystalle. F: 123° (CIUSA, BERNARDI, *G.* **41** I, 154).

β-Benzal-β-benzoyl-propionsäure-phenylhydrazon $C_{23}H_{20}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N:C(C_6H_5) \cdot C(:CH \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Hellgelbe Prismen (aus Alkohol). F: 150—151° (Zers.) (BORSCHE, *B.* **47**, 1113).

Phenylhydrazon der Anthracen-aldehyd-(9 oder 1)-carbonsäure-(1 oder 9) $C_{22}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_{14}H_8 \cdot CO_2H$. *B.* Aus Anthracen-aldehyd-(9oder1)-carbonsäure-(1oder9) (Ergw. Bd. X, S. 377) und Phenylhydrazin in heißem Eisessig (LIEBERMANN, KARDOS, *B.* **47**, 1209). — Gelbbraune Blättchen. Zersetzt sich bei 200°. Schwer löslich.

α.α.β-Triphenyl-γ-benzoyl-buttersäuremethylester-phenylhydrazon $C_{36}H_{32}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N:C(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus α.α.β-Triphenyl-γ-benzoyl-buttersäuremethylester und Phenylhydrazin bei Gegenwart von etwas Zinkchlorid in siedendem Methanol (STAUDINGER, ENDLE, *A.* **401**, 275). — Krystalle (aus Methanol). F: 150° bis 152°.

Kupplungsprodukte aus Phenylhydrazin und acyclischen sowie isocyclischen Oxo-carbonsäuren mit 4 Sauerstoffatomen.

α.β-Bis-phenylhydrazono-propionsäure, Mesoxalaldehydsäure-bis-phenylhydrazon, Glyoxalcarbonsäure-bis-phenylhydrazon, „Oxybrenztraubensäure-osazon" $C_{15}H_{14}O_2N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N:CH \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$ *(S. 357). B.* Neben Glyoxal-bis-phenylhydrazon bei der Einw. von Sauerstoff auf wäßr. Weinsäurelösung im Sonnenlicht und Behandlung des Reaktionsprodukts mit Phenylhydrazin (CIAMICIAN, SILBER, *B.* **46**, 1560; *R. A. L.* [5] **22** I, 542). — Rotbraune Prismen (aus Alkohol). F: 208—209° (C., S.), 213—215° (BERL, FODOR, *C.* **1910** II, 1039). Über eine kolloide Lösung vgl. FENTON, WILKS, *C.* **1911** I, 805. — $NaC_{15}H_{13}O_2N_4 + H_2O$. Orangegelbe Nadeln. F: 239° (C., S.).

α.β-Bis-phenylhydrazono-propionsäure-äthylester, Mesoxalaldehydsäure-äthylester-bis-phenylhydrazon $C_{17}H_{18}O_2N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N:CH \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 358). B.* Durch Einw. von Phenylhydrazin auf Formylchloressigsäureäthylester in Alkohol oder durch Einw. von Phenylhydrazinacetat auf die Kaliumverbindung des Formylchloressigsäureäthylesters in Wasser (WISLICENUS, *B.* **43**, 3531). — F: 222—223°.

α.β-Bis-phenylhydrazono-propionsäureamid, Mesoxalaldehydsäureamid-bis-phenylhydrazon $C_{15}H_{15}ON_5 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N:CH \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot NH_2$. Diese Konstitution kommt der im *Hptw. (S. 343)* als Phenylhydrazon des Malonaldehydsäureamids beschriebenen Verbindung zu (DAKIN, *Biochem. J.* **11**, 88). — *B.* Aus Asparagin durch Einw. der Natriumverbindung des p-Toluolsulfonsäure-chloramids in wäßr. Lösung und Behandlung des Reaktionsprodukts mit Phenylhydrazin und Essigsäure (DAKIN, *Biochem. J.* **11**, 88; vgl. LANGHELD, *B.* **42**, 2370). — Hellgelbe Prismen und Nadeln (aus Essigester). F: 250° bis 252°; leicht löslich in heißem Eisessig, ziemlich leicht in Alkohol, Essigester und Aceton (D.). — Gibt beim Kochen mit alkoh. Salzsäure 1-Phenyl-5-oxo-4-phenylhydrazono-pyrazolin (Syst. No. 3588) (D.).

β-Oxo-α-phenylhydrazono-buttersäure (Benzolazoacetessigsäure) $C_{10}H_{10}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N:C(CO_2H) \cdot CO \cdot CH_3$ *(S. 359).* Beim Einleiten von Chlor in eine siedende alkoholische Suspension von β-Oxo-α-phenylhydrazono-buttersäure erhält man α-Chlor-α-[2.4-dichlor-phenylhydrazono]-aceton (S. 113) (BÜLOW, NEBER, *B.* **46**, 2374).

α.β-Bis-phenylhydrazono-buttersäure, α.β-Dioxo-buttersäure-bis-phenylhydrazon $C_{16}H_{16}O_2N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N:C(CH_3) \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$ *(S. 359). B.* Bei der Einw. von Phenylhydrazin auf die bei der Ozonisation von Perezon (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 630) oder Oxyperezon (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 694) in Chloroform entstehenden Produkte (FICHTER, JETZER, LEEPIN, *A.* **395**, 22, 23). — Schmilzt je nach der Geschwindigkeit des Erhitzens zwischen 209° und 219°. — {Geht bei längerem Erwärmen in saurer Lösung .... *B.* **36**, 2687)}; dieselbe Umwandlung erfolgt beim Erwärmen von alkal. Lösungen auf dem Wasserbad, teilweise auch beim Umkrystallisieren aus Alkohol, Chloroform oder Aceton (F., J., L.).

β-Oxo-α-phenylhydrazono-buttersäureäthylester, α-Phenylhydrazono-acetessigsäureäthylester (Benzolazoacetessigester) $C_{12}H_{14}O_3N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot N:C(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot CH_3$ *(S. 360)*. *Darst.* durch Umsetzung von Acetessigester mit Benzoldiazoniumchlorid in Gegenwart von Natriumacetat: BÜLOW, NEBER, *B.* **45**, 3736. — Liefert bei der Einw. von Chlor oder Sulfurylchlorid je nach den Reaktionsbedingungen [4-Chlor-phenylhydrazono]-chloressigsäureäthylester (S. 107) oder [2.4-Dichlor-phenylhydrazono]-chloressigsäureäthylester (S. 109) (B., N., *B.* **45**, 3737, 3743; **46**, 2040). Liefert mit Hydrazinhydrat in kaltem Eisessig das Azin des α-Phenylhydrazono-acetessigsäureäthylesters (s. u.), in siedendem Alkohol 5-Oxo-4-phenylhydrazono-3-methyl-pyrazolin (Syst. No. 3588) (B., HAAS, *B.* **43**, 2651, 2653). Zur Einw. von konz. Salpetersäure (B., *B.* **32**, 208) vgl. noch B., H., *B.* **43**, 2662.

α-Oxo-β-phenylhydrazono-buttersäureäthylester $C_{12}H_{14}O_3N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot N:C(CH_3)\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 361)*. Bei der Einw. von α-Benzoyl-phenylhydrazin in siedendem Methanol erhält man 1-Phenyl-5-oxo-4-phenylhydrazono-3-methyl-pyrazolin (AUWERS, *A.* **378**, 239).

α.β-Bis-phenylhydrazono-buttersäureäthylester, α.β-Dioxo-buttersäureäthylester-bis-phenylhydrazon $C_{18}H_{20}O_2N_4 = C_6H_5\cdot NH\cdot N:C(CH_3)\cdot C(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(vgl. S. 361)*. Präparat von Scheiber, Herold. *B.* Durch Einw. von Phenylhydrazin auf α.β-Dioxo-buttersäureäthylester (SCHEIBER, HEROLD, *B.* **46**, 1109; *A.* **405**, 323, 341, 344). — F: 168°. — Geht beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in 1-Phenyl-5-oxo-4-phenylhydrazono-3-methyl-pyrazolin über (SCH., H., *B.* **46**, 1109). — Gibt mit Eisenchlorid allmählich eine rote Färbung.

α-Phenylhydrazono-β-benzoylhydrazono-buttersäureäthylester $C_{19}H_{20}O_3N_4 = C_6H_5\cdot NH\cdot N:C(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CH_3$ *(S. 362)*. *B.* Durch Einw. von Benzhydrazid auf α-Phenylhydrazono-acetessigsäureäthylester-azin (s. u.) (BÜLOW, HAAS, *B.* **43**, 2652). — F: 146°.

Bis-[α-phenylhydrazono-acetessigsäureäthylester]-derivat des Malonsäuredihydrazids $C_{27}H_{32}O_6N_8 = [C_6H_5\cdot NH\cdot N:C(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot CO]_2CH_2$. *B.* Aus α-Phenylhydrazono-acetessigsäureäthylester und Malonsäuredihydrazid in kaltem Eisessig (BÜLOW, BOZENHARDT, *B.* **43**, 240). — Krystalle (aus absol. Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 128°, wird wieder fest und schmilzt erneut bei 217—218°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform, Essigester und Aceton, schwer in kaltem Eisessig und Alkohol, unlöslich in Ligroin und Wasser. — Gibt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt 5-Oxo-4-phenylhydrazono-3-methyl-pyrazolin und 1.1′-Malonyl-bis-[5-oxo-4-phenylhydrazono-3-methyl-pyrazolin]. Liefert beim Kochen mit Alkohol 5-Oxo-4-phenylhydrazono-3-methyl-pyrazolin. Bei der Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure erhält man Anilin.

α-Phenylhydrazono-acetessigsäureäthylester-azin $C_{24}H_{28}O_4N_6 = [C_6H_5\cdot NH\cdot N:C(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot C(CH_3):N-]_2$. *B.* Aus α-Phenylhydrazono-acetessigsäureäthylester und Hydrazinhydrat in Eisessig in der Kälte (BÜLOW, HAAS, *B.* **43**, 2651). — Rote Nadeln (aus Chloroform + Ligroin). F: 167°. — Geht bei 3-stdg. Kochen mit Eisessig in 5-Oxo-4-phenylhydrazono-3-methyl-pyrazolin über; bei ½-stdg. Kochen erhält man daneben α-Phenylhydrazono-acetessigsäureäthylester. Liefert mit Benzhydrazid in siedender 80%iger Essigsäure α-Phenylhydrazono-β-benzoylhydrazono-buttersäureäthylester. Gibt mit Phenylhydrazin in siedendem Eisessig 1-Phenyl-5-oxo-4-phenylhydrazono-3-methyl-pyrazolin.

γ-Chlor-β-oxo-α-phenylhydrazono-buttersäuremethylester $C_{11}H_{11}O_3N_2Cl = C_6H_5\cdot NH\cdot N:C(CO_2\cdot CH_3)\cdot CO\cdot CH_2Cl$ *(S. 364)*. Gibt bei der Einw. von kalter 1%iger Natronlauge 1-Phenyl-pyrazolon-(4)-carbonsäure-(3)-methylester (Syst. No. 3690) (FAVREL, *C. r.* **156**, 1913).

γ-Chlor-β-oxo-α-phenylhydrazono-buttersäureäthylester $C_{12}H_{13}O_3N_2Cl = C_6H_5\cdot NH\cdot N:C(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot CH_2Cl$ *(S. 364)*. Gibt bei der Einw. von kalter 1%iger Natronlauge 1-Phenyl-pyrazolon-(4)-carbonsäure-(3)-äthylester (Syst. No. 3690) (FAVREL, *C. r.* **156**, 1912).

α.β-Bis-methylphenylhydrazono-buttersäureäthylester, α.β-Dioxo-buttersäureäthylester-bis-methylphenylhydrazon $C_{20}H_{24}O_2N_4 = C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot N:C(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot C(CH_3):N\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_5$. *B.* Aus α.β-Dioxo-buttersäureäthylester und α-Methyl-phenylhydrazin in siedendem Methanol (AUWERS, *A.* **378**, 240). — Hellgelbe Prismen (aus Alkohol). F: 103—104°. Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln.

β-Phenylhydrazono-α-benzoylphenylhydrazono-buttersäure $C_{23}H_{20}O_3N_4 = C_6H_5\cdot N(CO\cdot C_6H_5)\cdot N:C(CO_2H)\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 1-Phenyl-4.5-dioxo-3-methyl-pyrazolin durch Einw. von verd. Natronlauge und Umsetzung der entstandenen α-Oxy-β-phenylhydrazono-buttersäure mit α-Benzoyl-phenylhydrazin (AUWERS, *A.* **378**, 238). — Hellgelbe Nadeln (aus Ligroin). F: 110—111°. Schwer löslich in Äther und Ligroin, leicht in den übrigen Lösungsmitteln. Löslich in verd. Alkalien. — Geht beim Kochen mit absol. Alkohol

und Eindampfen der erhaltenen Lösung oder beim Erwärmen mit Phosphorpentoxyd in Benzol in 1-Phenyl-5-oxo-4-phenylhydrazono-3-methyl-pyrazolin über.

α.β-Bis-benzoylphenylhydrazono-buttersäureäthylester, α.β-Dioxo-buttersäureäthylester-bis-benzoylphenylhydrazon $C_{32}H_{28}O_4N_4 = C_6H_5\cdot N(CO\cdot C_6H_5)\cdot N:C(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot C(CH_3):N\cdot N(CO\cdot C_6H_5)\cdot C_6H_5$. *B.* Aus α.β-Dioxo-buttersäureäthylester und salzsaurem α-Benzoyl-phenylhydrazin in Methanol auf dem Wasserbad (AUWERS, *A.* **378**, 240). — Prismen (aus verd. Methanol). F: 190°. Leicht löslich in absol. Alkohol, ziemlich schwer in Methanol, schwer in Äther und Ligroin. — Liefert beim Kochen mit alkoh. Kalilauge 1-Phenyl-5-oxo-4-phenylhydrazono-3-methyl-pyrazolin.

β.γ-Bis-phenylhydrazono-n-valeriansäureäthylester, Diacetylcarbonsäureäthylester-bis-phenylhydrazon $C_{19}H_{22}O_2N_4 = C_6H_5\cdot NH\cdot N:C(CH_3)\cdot C(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 115° (HARRIES, KIRCHER, *A.* **374**, 356). Schwer löslich in kaltem Alkohol.

β-Oxo-α-phenylhydrazono-n-capronsäureäthylester (Benzolazo-butyrylessigsäureäthylester) $C_{14}H_{18}O_3N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot N:C(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von Benzoldiazoniumchlorid auf Butyrylessigsäureäthylester in Gegenwart von Natriumacetat in verd. Alkohol (WAHL, DOLL, *Bl.* [4] **13**, 270). — Gelbes Öl. — Liefert mit Phenylhydrazin in siedendem Eisessig 1-Phenyl-5-oxo-4-phenylhydrazono-3-propyl-pyrazolin.

Cyclopentandion-(2.3 oder 3.4)-carbonsäure-(1)-bis-phenylhydrazon $C_{18}H_{18}O_2N_4 = (C_6H_5\cdot NH\cdot N:)_2C_5H_5\cdot CO_2H$. Schmilzt unter Zersetzung beim Eintauchen in ein auf 220° erhitztes Bad (GAULT, *C. r.* **150**, 1343).

3-Phenylhydrazon des 2-Methyl-cyclohexen-(1)-dion-(3.4)-carbonsäure-(1)-äthylesters $C_{16}H_{18}O_3N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot N:C<\begin{matrix}C(CH_3):C(CO_2\cdot C_2H_5)\\CO\text{———}CH_2\end{matrix}>CH_2$. *B.* Beim Eingießen einer alkal. Lösung des HAGEMANNschen Esters (Ergw. Bd. X, S. 300) in eine essigsaure Lösung von Benzoldiazoniumacetat (DIECKMANN, *B.* **45**, 2696). — Gelbe bis rotgelbe Tafeln (aus Alkohol). F: 83—84°. Leicht löslich in Äther, Benzol und Chloroform, löslich in Alkohol, schwer löslich in Wasser.

α-Oxy-β-oxo-α-phenylhydrazino-β-phenyl-propionsäuremethylester, α-Oxy-α-phenylhydrazino-benzoylessigsäuremethylester $C_{16}H_{16}O_4N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot NH\cdot C(OH)(CO_2\cdot CH_3)\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen Benzoylglyoxylsäuremethylester und Phenylhydrazin in methylalkoholischer Lösung in der Kälte (WAHL, DOLL, *Bl.* [4] **13**, 476). — Nadeln (aus Methanol). F: 144—145°. — Gleicht im chemischen Verhalten dem Äthylester *(Hptw., S. 367)*.

β-Oxo-α-phenylhydrazono-β-phenyl-propionsäuremethylester (Benzolazobenzoylessigsäuremethylester) $C_{16}H_{14}O_3N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot N:C(CO_2\cdot CH_3)\cdot CO\cdot C_6H_5$ *(S. 367)*. *B.* Durch Umsetzung von Benzoylglyoxylsäuremethylester mit Phenylhydrazin bei Gegenwart von Zinkchlorid in kaltem Eisessig (WAHL, DOLL, *Bl.* [4] **13**, 476).

β-Oxo-α-phenylhydrazono-β-phenyl-propionsäureisobutylester (Benzolazobenzoylessigsäureisobutylester) $C_{19}H_{20}O_3N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot N:C(CO\cdot C_6H_5)\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Umsetzung von Benzoylglyoxylsäureisobutylester mit Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung und nachfolgendes Eindunsten (WAHL, DOLL, *Bl.* [4] **13**, 477). — Tafeln. F: 62—63°.

β-Phenoxyacetimino-α-phenylhydrazono-β-phenyl-propionsäurenitril (?) [α-Benzolazo-β-phenoxyacetimino-hydrozimtsäurenitril (?)] $C_{23}H_{18}O_2N_4 = C_6H_5\cdot NH\cdot N:C(CN)\cdot C(C_6H_5):N\cdot CO\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_5$ (?). Zur Konstitution vgl. BENARY, HOSENFELD, *B.* **55**, 3418. — *B.* Durch Einw. von Benzoldiazoniumchlorid auf die β-Form des β-Phenoxyacetimino-β-phenyl-propionsäurenitrils (Ergw. Bd. X, S. 323) bei Gegenwart von Natriumacetat in Alkohol (B., H., *B.* **55**, 3421; vgl. v. MEYER, *J. pr.* [2] **90**, 16). — Gelbes Krystallpulver (aus Methanol). F: 140° (B., H.).

3-Nitro-4-[β-oxo-α-phenylhydrazono-propyl]-benzoesäuremethylester $C_{17}H_{15}O_5N_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot N:C(CO\cdot CH_3)\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Nitro-4-acetonylbenzoesäuremethylester (Ergw. Bd. X, S. 334) und Benzoldiazoniumchlorid in Gegenwart von Natriumacetat in verd. Methanol (BORSCHE, STACKMANN, MAKAROFF-SEMLJANSKI, *B.* **49**, 2229). — Orangefarbene Nadeln (aus Methanol). F: 185°.

6-Phenylhydrazon des 1-Methyl-3-phenyl-cyclohexen-(1)-dion-(5.6)-carbonsäure-(2)-methylesters $C_{21}H_{20}O_3N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot N:C<\begin{matrix}C(CH_3):C(CO_2\cdot CH_3)\\CO\text{———}CH_2\end{matrix}>CH\cdot C_6H_5$. *B.*

Man gießt eine alkoh. Lösung des Natriumsalzes des 1-Methyl-3-phenyl-cyclohexen-(1)-on-(5)-carbonsäure-(2)-methylesters in Benzoldiazoniumacetat-Lösung (DIECKMANN, *B.* **45**, 2695). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 102°.

6-Phenylhydrazon des 1-Methyl-3-phenyl-cyclohexen-(1)-dion-(5.6)-carbonsäure-(2)-äthylesters $C_{22}H_{22}O_3N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot N:C_6H_3O(CH_3)(C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* analog der vorangehenden Verbindung. — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 98—99° (DIECKMANN, *B.* **45**, 2692).

Bis-phenylhydrazon der 2-[α-Benzoyl-äthyl]-phenylglyoxylsäure $C_{29}H_{26}O_2N_4 = C_6H_5\cdot NH\cdot N:C(C_6H_5)\cdot CH(CH_3)\cdot C_6H_4\cdot C(CO_2H):N\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 2-[α-Benzoyl-äthyl]-phenylglyoxylsäure und Phenylhydrazinacetat in alkoh. Lösung (v. BRAUN, KIRSCHBAUM, *B.* **46**, 3050). — Rote Krystalle (aus Chloroform + Alkohol). F: 238°.

3-Phenylhydrazon des 2.6-Diphenyl-cyclohexen-(1)-dion-(3.4)-carbonsäure-(1)-äthylesters $C_{27}H_{24}O_3N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot N:C<\begin{matrix}C(C_6H_5):C(CO_2\cdot C_2H_5)\\CO\text{———————}CH_2\end{matrix}>CH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus der Enolform des 2.6-Diphenyl-cyclohexen-(1)-on-(4)-carbonsäure-(1)-äthylesters(?) (Ergw. Bd. X, S. 378) beim Eintragen einer alkoh. Lösung des Natriumsalzes in wäßrig-alkoholische Benzoldiazoniumacetat-Lösung (DIECKMANN, *B.* **44**, 979, 980). — Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 135°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Äther.

Kupplungsprodukte aus Phenylhydrazin und acyclischen sowie isocyclischen Oxo-carbonsäuren mit 5 Sauerstoffatomen.

Mesoxalsäurephenylhydrazon, Phenylhydrazonomalonsäure (Benzolazomalonsäure) $C_9H_8O_4N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot N:C(CO_2H)_2$ *(S. 370).* F: 160—164° (Zers.) (BILTZ, *B.* **43**, 1598).

Mesoxalsäuredihydrazid-phenylhydrazon, Phenylhydrazonomalonsäure-dihydrazid $C_9H_{12}O_2N_6 = C_6H_5\cdot NH\cdot N:C(CO\cdot NH\cdot NH_2)_2$. *B.* Aus Mesoxalsäuredimethylester-phenylhydrazon und Hydrazinhydrat in siedendem Alkohol (BÜLOW, BOZENHARDT, *B.* **43**, 237). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 164°. Ziemlich leicht löslich in Aceton, Alkohol, Chloroform und Eisessig, schwer in Äther, Benzol, Ligroin und Wasser. Löslich in Alkalien mit gelber Farbe, durch Kohlendioxyd fällbar. — Liefert beim Kochen mit Eisessig 3.5-Dioxo-4-phenylhydrazono-pyrazolidin (Syst. No. 3614).

Diacetylverbindung des Mesoxalsäuredihydrazid-phenylhydrazons $C_{13}H_{16}O_4N_6 = C_6H_5\cdot NH\cdot N:C(CO\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3)_2$(?). *B.* Aus Mesoxalsäuredihydrazid-phenylhydrazon und Acetanhydrid (BÜLOW, BOZENHARDT, *B.* **43**, 238). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 246° bis 247°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Aceton und Eisessig, schwer in Äther, Benzol, Ligroin und Wasser.

ω.ω'-Bis-[α-phenylhydrazono-acetessigsäureäthylester]-derivat des Phenylhydrazonomalonsäure-dihydrazids $C_{33}H_{36}O_6N_{10} = C_6H_5\cdot NH\cdot N:C[CO\cdot NH\cdot N:C(CH_3)\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5):N\cdot NH\cdot C_6H_5]_2$ *(S. 373).* *B.* Aus Mesoxalsäuredihydrazid-phenylhydrazon und α-Phenylhydrazono-acetessigsäureäthylester in Eisessig in der Kälte (BÜLOW, BOZENHARDT, *B.* **43**, 238). {Aus dem Bis-[acetessigsäureäthylester]-derivat des Malonsäuredihydrazids ... (BÜLOW, *B.* **41**, 645}; BÜ., BO., *B.* **43**, 235, 236). — Goldgelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 222,5°. — Liefert mit Phenylhydrazin in siedendem Eisessig 1-Phenyl-5-oxo-4-phenylhydrazono-3-methyl-pyrazolin und 3.5-Dioxo-4-phenylhydrazono-pyrazolidin.

Phenylhydrazonomethyl-malonsäuredinitril bezw. Phenylhydrazinomethylenmalonsäuredinitril $C_{10}H_8N_4 = C_6H_5\cdot NH\cdot N:CH\cdot CH(CN)_2$ bezw. $C_6H_5\cdot NH\cdot NH\cdot CH:C(CN)_2$. *B.* Aus Äthoxymethylenmalonsäuredinitril und Phenylhydrazin in Äther (PASSALACQUA, *G.* **43** II, 568). — Orangegelbe Schuppen (aus Wasser). F: 136°. Löslich in Alkohol und Benzol, schwer löslich in Wasser und Ligroin.

α-Oxo-glutarsäure-phenylhydrazon $C_{11}H_{12}O_4N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot N:C(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

a) Präparat von Wislicenus, Waldmüller. *B.* Aus α-Oxo-glutarsäure und Phenylhydrazinacetat in sehr verdünnter wäßriger Lösung (WISLICENUS, WALDMÜLLER, *B.* **44**, 1571). — Tafeln (aus Essigester + Chloroform). F: 152—153°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Essigester, schwer in Äther, Benzol und Chloroform. — Geht bei längerem Aufbewahren im Exsiccator oder beim Erhitzen mit oder ohne Lösungsmittel in 1-Phenyl-6-oxo-1.4.5.6-tetrahydro-pyridazin-carbonsäure-(3) über. — Gibt in konz. Schwefelsäure mit Eisenchlorid oder Kaliumdichromat eine purpurrote Färbung.

b) Präparat von Blaise, Gault. *B.* Aus äquimolekularen Mengen α-Oxo-glutarsäure und Phenylhydrazin in verd. Alkohol (BLAISE, GAULT, *Bl.* [4] **9**, 456). — Gelbliche Krystalle (aus verd. Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung gegen 260°.

α - Oxal - propionsäure - monoamid - phenylhydrazon $C_{11}H_{13}O_3N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N:C(CO_2H) \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus α-Oxal-propionsäure-monoamid und Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung (WISLICENUS, SILBERSTEIN, *B.* **43**, 1831). — Blättchen (aus sehr verd. Alkohol). F: 171—172°. Leicht löslich in Eisessig, Aceton, Alkohol und Wasser, sehr schwer in Äther, Chloroform und in Kohlenwasserstoffen. — Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt entsteht neben anderen Produkten Oxanilid. Spaltet beim Erwärmen mit verd. Natronlauge Phenylhydrazin ab. — Gibt in wäßr. Lösung mit Eisenchlorid einen gelben, mit Silbernitrat einen farblosen, rasch dunkel werdenden Niederschlag.

α-Phenylhydrazono-β-cyan-buttersäureäthylester, Propionitriloxalsäure-äthylester-phenylhydrazon $C_{13}H_{15}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N:C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(CH_3) \cdot CN$. *B.* Aus je 1 Mol Propionitriloxalsäureäthylester und Phenylhydrazin bei gelindem Erwärmen (WISLICENUS, SILBERSTEIN, *B.* **43**, 1832). — Gelbliche Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 124—126°. — Geht beim Erhitzen bis auf 200° in eine isomere Verbindung (s. u.) über. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist anfangs gelb, dann rot und wird beim Zufügen von Eisenchlorid oder Kaliumdichromat rotviolett.

Verbindung $C_{13}H_{15}O_2N_3$ [vielleicht 1-Phenyl-5-imino-4-methyl-pyrazolin-carbonsäure-(3)-äthylester $\begin{matrix} HN:C\cdot CH(CH_3) \\ C_6H_5\cdot N\text{———}N \end{matrix}\!\!>\!C\cdot CO_2\cdot C_2H_5$]. *B.* Aus Propionitriloxalsäure-äthylester-phenylhydrazon beim Erhitzen bis auf 200° (WISLICENUS, SILBERSTEIN, *B.* **43**, 1833). — Fast farblose Blättchen (aus Äther). F: 109—111°. — Gibt bei der Verseifung mit Natronlauge eine bei 166—167° schmelzende Säure. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist farblos und wird beim Zufügen von Eisenchlorid oder Kaliumdichromat nicht verändert.

α - Oxo - adipinsäure - phenylhydrazon $C_{12}H_{14}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N:C(CO_2H) \cdot [CH_2]_3 \cdot CO_2H$. *B.* Aus α-Oxo-adipinsäure und Phenylhydrazinhydrochlorid in verd. Alkohol (GAULT, *Bl.* [4] **11**, 386). — Gelbliche Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 141°.

α - Oxo - adipinsäure - diäthylester - phenylhydrazon $C_{16}H_{22}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N:C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot [CH_2]_3 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus α-Oxo-adipinsäurediäthylester und Phenylhydrazin in Alkohol (GAULT, *Bl.* [4] **11**, 388). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 77°.

α'-Oxo-α-methyl-glutarsäure-phenylhydrazon $C_{12}H_{14}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N:C(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Aus α'-Oxo-α-methyl-glutarsäure und Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung (BLAISE, GAULT, *Bl.* [4] **9**, 463). — Gelbe Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 171—172° (MAQUENNEscher Block). — Liefert bei 1/4-stdg. Erhitzen auf 140° 1-Phenyl-6-oxo-5-methyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyridazin-carbonsäure-(3).

Phenylhydrazono - glutaconsäurediäthylester (Benzolazoglutaconsäurediäthylester) $C_{15}H_{18}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N:C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Glutaconsäurediäthylester und Benzoldiazoniumchlorid bei Gegenwart von Natriumacetat in verd. Alkohol (HENRICH, *A.* **376**, 131; vgl. *B.* **35**, 1666). — Hellgelbe Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 67—68°. Sehr leicht löslich in Äther und Chloroform, leicht in Eisessig und in warmem Alkohol, Benzol und Ligroin. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orange.

α.γ-Dioxo-δ-phenylhydrazono-n-capronsäureäthylester $C_{14}H_{16}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N:C(CH_3) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Diacetyl-monophenylhydrazon und Diäthyloxalat in Gegenwart von Natriumäthylat in absol. Äther (DIELS, KÖLLISCH, *B.* **44**, 266). — Goldgelbe Blättchen oder Nadeln (aus Alkohol). F: 148—149° (korr.). Leicht löslich in Aceton und Chloroform, löslich in Äther, Benzol und Eisessig, ziemlich schwer löslich in Alkohol.

α.γ - Dioxo - δ - methylphenylhydrazono - n - capronsäureäthylester $C_{15}H_{18}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot N:C(CH_3) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Diacetyl-mono-methylphenylhydrazon und Diäthyloxalat in Gegenwart von Natriumäthylat in absol. Äther (DIELS, KÖLLISCH, *B.* **44**, 265). — Rote Nadeln (aus Methanol). F: 88°. Sehr leicht löslich in Aceton, Benzol, Chloroform und Eisessig, schwerer in Alkohol, schwer in Ligroin.

Monophenylhydrazon der α-Form des Oxalylacetessigsäureäthylesters $C_{14}H_{14}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N:C\!\!<\!\begin{matrix} CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \\ CO\text{————}CH_2 \end{matrix}$ (?). *B.* Aus der α-Form des Oxalylacetessigsäureäthylesters (Ergw. Bd. X, S. 412) und 1 Mol Phenylhydrazin in warmem Benzol (WISLICENUS, SCHÖLLKOPF, *J. pr.* [2] **95**, 288). — Gelbe Tafeln (aus Methanol). F: 184—186° (Zers.). Löslich in warmem Alkohol und Benzol, schwer löslich in Wasser, Äther und Ligroin. — Liefert beim Kochen mit Eisessig 1-Phenyl-3.4-malonyl-pyrazolon-(5) (Syst. No. 3620). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelbrot und wird auf Zusatz von Eisenchlorid oder Kaliumdichromat tiefgrün. — Verbindung mit Phenylhydrazin $C_{14}H_{14}O_4N_2 + C_6H_8N_2$.

B. Aus den Komponenten oder aus der α-Form des Oxalylacetessigsäureäthylesters und 2 Mol Phenylhydrazin in heißem Benzol (W., SCH., *J. pr.* [2] **95**, 289). Hellgelbe Nadeln (aus Essigester). F: ca. 148° (Zers.). Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser. Wird durch alkoh. Kaliumäthylat-Lösung in die Komponenten gespalten. Gibt beim Kochen mit Essigester oder Methanol das Bis-phenylhydrazon der α-Form des Oxalylacetessigsäureäthylesters.

Monophenylhydrazon der β-Form des Oxalylacetessigsäureäthylesters $C_{14}H_{14}O_4N_2$ = $C_6H_5 \cdot NH \cdot N:C_5H_3O_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus der β-Form des Oxalylacetessigsäureäthylesters (Ergw. Bd. X, S. 413) und 1 Mol Phenylhydrazin in siedendem Alkohol (WISLICENUS, SCHÖLLKOPF, *J. pr.* [2] **95**, 292). — Dunkelrote Stäbchen. Schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb und wird auf Zusatz von Eisenchlorid schmutzig braun.

Bis-phenylhydrazon der α-Form des Oxalylacetessigsäureäthylesters $C_{20}H_{20}O_3N_4$ = $C_6H_5 \cdot NH \cdot N:C\!\!<\!\!\begin{array}{l}CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot C:N \cdot NH \cdot C_6H_5 \\ CO \text{———————} CH_2\end{array}$ (?). *B.* Aus der Phenylhydrazinverbindung des Monophenylhydrazons (S. 93) beim Kochen mit Methanol oder Essigester (WISLICENUS, SCHÖLLKOPF, *J. pr.* [2] **95**, 290). Aus dem Kaliumsalz des 2-Äthoxy-cyclopenten-(1)-dion-(4.5)-carbonsäure-(1)-äthylesters (Ergw. Bd. X, S. 483) und 2 Mol Phenylhydrazin in verd. Essigsäure (W., SCH.). — Schwach bräunliche Blättchen (aus Aceton); F: 198—202° (Zers.). Fast farblose, anscheinend methanolhaltige Nadeln (aus Methanol); schmilzt bei raschem Erhitzen bei 170—180°, erstarrt wieder und schmilzt erneut bei ca. 200° (Zers.). Leicht löslich in heißem Xylol und Eisessig, schwer in kaltem Alkohol und Aceton, unlöslich in Wasser und Ligroin. — Geht bei längerem Kochen mit Eisessig oder Xylol in eine isomere Verbindung $C_{20}H_{20}O_3N_4$ (s. u.) über. Liefert mit Kaliumäthylat in Alkohol eine gelbe Kaliumverbindung. — Gibt in alkoh. Lösung mit Eisenchlorid eine tiefrote Färbung. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rotgelb und wird auf Zusatz von Eisenchlorid oder Kaliumdichromat tief blau.

Isomeres Bis-phenylhydrazon $C_{20}H_{20}O_3N_4$. *B.* Aus dem Bisphenylhydrazon der α-Form des Oxalylacetessigsäureäthylesters bei längerem Kochen mit Eisessig oder Xylol (WISLICENUS, SCHÖLLKOPF, *J. pr.* [2] **95**, 291). — Grünlichgelbe Nadeln (aus Chloroform + Petroläther); Tafeln (aus Alkohol). F: 198—200°. — Zeigt die gleiche Löslichkeit und dasselbe Verhalten gegen Eisenchlorid und konz. Schwefelsäure wie die Ausgangssubstanz. Wird bei längerem Kochen mit Methanol oder beim Behandeln mit Kaliumäthylat und nachfolgenden Ansäuern teilweise in die Ausgangssubstanz zurückverwandelt.

3-Oxo-pentadien-(1.4)-dicarbonsäure-(1.5)-dimethylester-methylphenylhydrazon $C_{16}H_{18}O_4N_2$ = $C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot N:C(CH:CH \cdot CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 3-Oxo-pentadien-(1.4)-dicarbonsäure-(1.5)-dimethylester und α-Methyl-phenylhydrazin in Eisessig (STRAUS, *B.* **51**, 1475). — Dunkelrote Krystalle (aus Methanol). F: 105°.

Phthalonsäure - phenylhydrazon bezw. 3-Phenylhydrazino - phthalid - carbonsäure-(3) $C_{15}H_{12}O_4N_2$ = $C_6H_5 \cdot NH \cdot N:C(CO_2H) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ bezw. $C_6H_4\!\!<\!\!\begin{array}{l}C(CO_2H) \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5 \\ CO\end{array}\!\!>\!\!O$. *B.* Aus mit Soda teilweise neutralisierter Phthalonsäure und 2 Mol salzsaurem Phenylhydrazin in wäßr. Lösung, neben 3-Phenyl-phthalazon-(4)-carbonsäure-(1) (MITTER, SEN, *Soc.* **115**, 1147). — Schuppen. F: 171—172°. Leicht löslich in Aceton und Alkohol. Läßt sich nicht umkrystallisieren. — Färbt sich an der Luft gelbbraun. Geht durch Behandeln mit verd. Salzsäure bei Zimmertemperatur in 3-Phenyl-phthalazon-(4)-carbonsäure-(1) über.

[4 - Brom - phenyl] - cyan - brenztraubensäureäthylester - phenylhydrazon $C_{18}H_{16}O_2N_3Br$ = $C_6H_5 \cdot NH \cdot N:C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(C_6H_4Br) \cdot CN$. *B.* Aus [4-Brom-phenyl]-cyan-brenztraubensäureäthylester und 1 Mol Phenylhydrazin in Eisessig auf dem Wasserbad (OPOLSKI, CZAPOROWSKI, ZACHARSKI, *B.* **49**, 2287). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 118°. Löslich in Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Wasser.

2-Carbäthoxy-benzoylessigsäureäthylester-phenylhydrazon (?) $C_{20}H_{22}O_4N_2$ = $C_6H_5 \cdot NH \cdot N:C(CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$(?). *B.* Aus Phthalylacetessigester vom Schmelzpunkt 124° (Syst. No. 2620) durch Einw. von Natriumäthylat-Lösung und Behandlung des Reaktionsprodukts mit 2 Mol Phenylhydrazin in kaltem Eisessig (SCHEIBER, *A.* **389**, 148). — Gelbrote Krystalle (aus Essigsäure). F: 80—83°. Unlöslich in Alkalien.

Benzaloxalessigsäure - phenylhydrazon, α - Oxal - zimtsäure - phenylhydrazon $C_{17}H_{14}O_4N_2$ = $C_6H_5 \cdot NH \cdot N:C(CO_2H) \cdot C(CO_2H):CH \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Verseifung des Monoäthylesters (S. 95) mit Alkalien (DIECKMANN, *B.* **47**, 1438). — Blaßgelbe Krystalle (aus 50%iger Essigsäure). F: 179°. — Gibt beim Kochen mit Essigsäureanhydrid das Phenylhydrazon des α-Oxal-zimtsäure-anhydrids (Syst. No. 2495).

Benzaloxalessigsäure-monoäthylester-phenylhydrazon $C_{19}H_{18}O_4N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot N:C(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot C(CO_2H):CH\cdot C_6H_5$ oder $C_6H_5\cdot NH\cdot N:C(CO_2H)\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5):CH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus dem Phenylhydrazon des α-Oxal-zimtsäure-anhydrids $\begin{array}{l}C_6H_5\cdot CH:C\cdot CO\\ C_6H_5\cdot NH\cdot N:C\cdot CO\end{array}\!\!>\!O$ (Syst. No. 2495) durch Einw. von 1 Mol wäßrig-alkoholischem Alkali (DIECKMANN, *B.* **47**, 1438). — Gelbliche Blättchen (aus verd. Alkohol oder Essigsäure). F: 177°.

β.β - Diphenyl - α - oxal - propionsäure - monoäthylester - phenylhydrazon $C_{25}H_{24}O_4N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot N:C(CO_2H)\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH(C_6H_5)_2$. *B.* Aus β.β-Diphenyl-α-oxal-propionsäure-monoäthylester und Phenylhydrazin in Eisessig (WISLICENUS, EBLE, *B.* **50**, 260). — Schwach grünlichgelbe Nadeln (aus Benzol). F: 190—192°. — Gibt beim Erhitzen auf 190—200° 1-Phenyl-4-benzhydryl-pyrazolon-(5). — Gibt in alkoh. Lösung mit Eisenchlorid eine rötlichbraune Färbung, die nach einiger Zeit in Blauschwarz übergeht.

β.β - Diphenyl - α - oxal - propionsäurediäthylester - phenylhydrazon $C_{27}H_{28}O_4N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot N:C(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH(C_6H_5)_2$. *B.* Aus β.β-Diphenyl-α-oxal-propionsäure-diäthylester durch mehrstündige Einw. von Phenylhydrazin auf die Ketonform in absol. Alkohol oder durch Einw. von Phenylhydrazinacetat auf die Kaliumverbindung der Enolform (WISLICENUS, EBLE, *B.* **50**, 258). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 90—91°. — Gibt beim Erhitzen auf 195—200° 1-Phenyl-4-benzhydryl-pyrazolon-(5)-carbonsäure-(3)-äthylester.

2-Dibenzoylacetyl-benzoesäure-monophenylhydrazon $C_{29}H_{22}O_4N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot N:C(C_6H_5)\cdot CH(CO\cdot C_6H_5)\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus Dibenzoyl-phthalyl-methan(?) (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 493) durch Einw. von Phenylhydrazin in Eisessig oder Äther (SCHEIBER, *A.* **389**, 154). — Gelbrote Krystalle. F: 234—236°. Leicht löslich in Sodalösung. — Gibt mit Eisenchlorid in Alkohol eine rote Färbung.

Kupplungsprodukte aus Phenylhydrazin und acyclischen sowie isocyclischen Oxo-carbonsäuren mit 6 und mehr Sauerstoffatomen.

β-Oxo-α-phenylhydrazono-glutarsäurediäthylester (Benzolazo-acetondicarbonsäurediäthylester) $C_{15}H_{18}O_5N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot N:C(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von Benzoldiazoniumchlorid auf Acetondicarbonsäurediäthylester bei Gegenwart von Natriumacetat in verd. Alkohol (BÜLOW, GÖLLER, *B.* **44**, 2838). — Gelbe Krystalle (aus Ligroin). F: 48,5°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Ligroin und Tetrachlorkohlenstoff. — Liefert mit Phenylhydrazin in kaltem Eisessig 1-Phenyl-5-oxy-pyrazol-phenylhydrazonoessigsäure-(3)-äthylester (Syst. No. 3697).

α - [β - Carboxy - propionyl] - acetessigsäureäthylester - bis - phenylhydrazon $C_{22}H_{26}O_4N_4 = C_6H_5\cdot NH\cdot N:C(CH_3)\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot C(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. — Phenylhydrazinsalz $C_6H_8N_2+C_{22}H_{26}O_4N_4$. *B.* Aus 1 Mol α-[β-Carboxy-propionyl]-acetessigsäureäthylester und 3 Mol Phenylhydrazin in Äther (SCHEIBER, *B.* **44**, 2424). Unbeständige Krystalle. F: 138°. Schwer löslich in Äther und Petroläther, löslich in heißem Alkohol, Benzol und Aceton unter teilweiser Zersetzung. Spaltet bei der Einw. von kalter Natronlauge Phenylhydrazin ab.

Cyclopentandion-(3.4)-dicarbonsäure-(1.2)-monoäthylester-bis-phenylhydrazon $C_{21}H_{22}O_4N_4 = (C_6H_5\cdot NH\cdot N:)_2C_5H_4(CO_2H)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Krystalle (aus Alkohol). F: 190° (Zers.; Quecksilberbad) (GAULT, *C. r.* **150**, 1342).

1.1 - Dimethyl - cyclohexandion - (3.5) - dicarbonsäure - (2.6) - diäthylester - monophenylhydrazon $C_{20}H_{26}O_5N_2 = \begin{array}{l}C_6H_5\cdot NH\cdot N:C\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot C(CH_3)_2\\ \qquad\quad H_2C\text{———}CO\text{———}CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5\end{array}$. *B.* Aus 1.1-Dimethyl-cyclohexandion-(3.5)-dicarbonsäure-(2.6)-diäthylester und Phenylhydrazin in Eisessig (SCHEIBER, MEISEL, *B.* **48**, 249). Bei der Einw. von Phenylhydrazin in Eisessig auf das beim Erhitzen von Natrium-acetessigester mit Isopropylidenmalonsäurediäthylester in Alkohol erhaltene primäre Reaktionsprodukt (SCH., M.). — Gelbliches Pulver. F: 183—184°. Löslich in Alkohol. — Gibt in konz. Schwefelsäure mit Eisenchlorid eine blaue Färbung.

3-Phenylhydrazon des Cyclopentantetron-(2.3.4.5)-carbonsäure-(1)-äthylesters (Benzolazo-oxalylacetessigester) $C_{14}H_{12}O_5N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot N:C\!\!<\!\!\begin{array}{l}CO\cdot CO\\ CO\cdot CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5\end{array}$. *B.* Durch Einw. von Benzoldiazoniumchlorid auf die Kaliumverbindung des 2-Äthoxy-cyclopenten-(1)-dion-(4.5)-carbonsäure-(1)-äthylesters (Ergw. Bd. X, S. 483) in wäßr. Lösung (WISLICENUS, SCHÖLLKOPF, *J. pr.* [2] **95**, 294). Aus der α-Form des Oxalylacetessigsäure-

äthylesters (Ergw. Bd. X, S. 412) und Benzoldiazoniumchlorid in Sodalösung (W., Sch., *J. pr.* [2] **95**, 295). — Dunkelrote Nadeln (aus Aceton). Zersetzt sich bei ca. 180°. Unlöslich in Wasser, Äther und Petroläther, löslich in heißem Alkohol, Benzol und Aceton, leichter in heißem Eisessig. — Die gelbrote alkoholische Lösung wird auf Zusatz von Eisenchlorid dunkel blutrot. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist dunkelrot.

4.6 - Dinitro - phenylen - (1.3) - bis - [glyoxylsäureäthylester - phenylhydrazon] $C_{26}H_{24}O_8N_6$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4.6 - Dinitro-m - phenylendiessigsäure - diäthylester und Benzoldiazoniumchlorid bei Gegenwart von Natriumacetat in verd. Alkohol (Borsche, Bahr, *A.* **402**, 104). — Orangefarbene Blättchen (aus Chloroform + Alkohol). F: 201°. — Geht bei der Einw. von heißer alkoholischer Natronlauge in eine Verbindung $C_{22}H_{16}O_5N_4$ (hellgelbe Nadeln aus Alkohol; F: 266°) über.

$C_6H_5\cdot NH\cdot N:C\cdot CO_2\cdot C_2H_5$
O_2N · [Benzolring] · $C(CO_2\cdot C_2H_5):N\cdot NH\cdot C_6H_5$
NO_2

Oxalbernsteinsäure - triäthylester - phenylhydrazon $C_{18}H_{24}O_6N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot N:C(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Oxalbernsteinsäure-triäthylester und Phenylhydrazin ohne Verdünnungsmittel (Wislicenus, Waldmüller, *B.* **44**, 1567). — Gelbliche Krystalle (aus kaltem verdünntem Alkohol). F: 85°. — Liefert beim Erhitzen auf 150° oder beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die äther. Lösung 1-Phenyl-pyrazolon-(5)-carbonsäure-(3)-essigsäure-(4)-diäthylester. Gibt beim Erwärmen mit alkoh. Natronlauge 1-Phenyl-pyrazolon-(5)-carbonsäure-(3)-essigsäure-(4).

Oxalbernsteinsäure-triäthylester-diphenylhydrazon $C_{24}H_{28}O_6N_2 = (C_6H_5)_2N\cdot N:C(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus der Additionsverbindung von Oxalbernsteinsäuretriäthylester mit N.N-Diphenyl-hydrazin (Ergw. Bd. III/IV, S. 293) beim Aufbewahren oder beim Fällen der warmen alkoholischen Lösung mit Wasser (Wislicenus, Waldmüller, *B.* **44**, 1570). — Öl.

α - Oxal - glutarsäure - triäthylester - phenylhydrazon $C_{19}H_{26}O_6N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot N:C(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus α-Oxal-glutarsäuretriäthylester und 1 Mol Phenylhydrazin in Alkohol (Gault, *Bl.* [4] **11**, 385). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 114—115°.

Phenylhydrazon des Cyclohexen-(3)-on-(6)-dicarbonsäure-(1.3)-essigsäure-(2)-triäthylesters oder des Cyclohexen - (6) - on - (4) - dicarbonsäure - (1.5) - essigsäure - (2) - triäthylesters (vgl. Ergw. Bd. X, S. 449) $C_{22}H_{28}O_6N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot N:C_6H_5(CO_2\cdot C_2H_5)_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus den Komponenten in Eisessig bei 100° (Curtis, Kenner, *Soc.* **105**, 289; vgl. Blaise, *C. r.* **136**, 693; *Bl.* [3] **29**, 1030). — Pyramiden (aus Alkohol). F: 130° (C., K.). — Wird durch Quecksilberoxyd zu einer roten Azoverbindung oxydiert (C., K.). Unlöslich in Alkalien (C., K.).

2 - Cyan - benzoylcyanessigsäureäthylester - phenylhydrazon $C_{19}H_{16}O_2N_4 = C_6H_5\cdot NH\cdot N:C(C_6H_4\cdot CN)\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2-Cyan-benzoylcyanessigsäureäthylester und Phenylhydrazin in Eisessig (Scheiber, Haun, *B.* **47**, 3332). — Gelbbraune Krystalle (aus Alkohol). F: 198°. — Gibt in konz. Schwefelsäure mit Eisenchlorid eine blaue Färbung.

Kupplungsprodukte aus Phenylhydrazin und acyclischen sowie isocyclischen Oxy-oxo-carbonsäuren.

2 - Oxy - phenylglyoxylsäure - phenylhydrazon, Salicoylameisensäure - phenylhydrazon $C_{14}H_{12}O_3N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot N:C(CO_2H)\cdot C_6H_4\cdot OH$ *(S. 391)*. *B.* Aus 2-Oxy-phenylglyoxylsäure und 1 Mol Phenylhydrazin in wäßr. Lösung bei kurzem Aufkochen (Fries, Pfaffendorf, *B.* **45**, 157). Aus Cumarandion-phenylhydrazon-(3) (Syst. No. 2479) beim Erwärmen mit alkoh. Alkalilaugen (F., P.). — F: 148° (Zers.). Sehr leicht löslich in Alkohol und Eisessig, löslich in Wasser, schwer löslich in Benzol und Benzin. — Geht beim Kochen mit etwas konz. Salzsäure in Eisessig in Cumarandion-phenylhydrazon-(3) über.

2 - Mercapto - phenylglyoxylsäure - phenylhydrazon $C_{14}H_{12}O_2N_2S = C_6H_5\cdot NH\cdot N:C(CO_2H)\cdot C_6H_4\cdot SH$. *B.* Aus dem 3-Phenylhydrazon des Thionaphthenchinons (Syst. No. 2479) beim Erwärmen mit alkoh. Alkalien (Auwers, *A.* **381**, 286). Aus Thionaphthenchinon und Phenylhydrazin in alkal. Lösung (Au.). — Amorph. Schmilzt unscharf bei 80—86°. — Geht beim Erwärmen mit Alkohol oder Eisessig in das 3-Phenylhydrazon des Thionaphthenchinons über.

2 - Methylmercapto - phenylglyoxylsäure - phenylhydrazon $C_{15}H_{14}O_2N_2S = C_6H_5\cdot NH\cdot N:C(CO_2H)\cdot C_6H_4\cdot S\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Methylester (s. u.) beim Kochen mit alkoh. Natronlauge (Auwers, *A.* **381**, 287). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 180° (Zers.).

2 - Methylmercapto - phenylglyoxylsäure - methylester - phenylhydrazon $C_{16}H_{16}O_2N_2S = C_6H_5\cdot NH\cdot N:C(CO_2\cdot CH_3)\cdot C_6H_4\cdot S\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Natrium-methylat-Lösung und Methyljodid auf das 3-Phenylhydrazon des Thionaphthenchinons (AUWERS, *A.* **381**, 287). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol oder Ligroin). F: 107,5°. Sehr leicht löslich in Benzol und Chloroform, ziemlich leicht in Äther, schwer in Alkohol und Ligroin.

4-Oxy-phenylglyoxylsäure-phenylhydrazon $C_{14}H_{12}O_3N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot N:C(CO_2H)\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Aus 4-Oxy-phenylglyoxylsäure und Phenylhydrazin-hydrochlorid in wenig Wasser (FROMHERZ, *H.* **70**, 356). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 157° (Zers.). Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Benzol, unlöslich in Wasser.

4 - Äthoxy - phenylglyoxylsäure - phenylhydrazon $C_{16}H_{16}O_3N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot N:C(CO_2H)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$. Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 153° (Zers.) (VORLÄNDER, *B.* **44**, 2464).

3-Formyl-salicylsäure-phenylhydrazon $C_{14}H_{12}O_3N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_3(OH)\cdot CO_2H$. Gelbe Prismen. F: 188° (REMFRY, *Soc.* **99**, 286).

5-Formyl-salicylsäure-phenylhydrazon $C_{14}H_{12}O_3N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_3(OH)\cdot CO_2H$. Gelbliche Nadeln. F: 219° (REMFRY, *Soc.* **99**, 286).

5-Formyl-salicylsäureäthylester-phenylhydrazon $C_{16}H_{16}O_3N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_3(OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Gelbliche Prismen. F: 135—136° (REMFRY, *Soc.* **99**, 286).

4 - Oxy - phenylbrenztraubensäure - phenylhydrazon $C_{15}H_{14}O_3N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot N:C(CO_2H)\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Aus 4-Oxy-phenylbrenztraubensäure und 1 Mol Phenylhydrazin-hydrochlorid in kaltem Wasser (NEUBAUER, FROMHERZ, *H.* **70**, 342). — Gelbe Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 167—169° (Zers.) bei raschem Erhitzen, 159—161° (Zers.) bei langsamem Erhitzen.

6 - Oxy - 3 - methyl - phenylglyoxylsäure - phenylhydrazon $C_{15}H_{14}O_3N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot N:C(CO_2H)\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot OH$. *B.* Aus 6-Oxy-3-methyl-phenylglyoxylsäure *(Hptw. Bd. X, S. 957)* und 1 Mol Phenylhydrazin in siedendem Alkohol (AUWERS, *A.* **381**, 271). Durch Einw. von alkoh. Natronlauge auf das 3-Phenylhydrazon des 5-Methyl-cumarandions (AU.). — Hell grünlichgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 160° (Zers.). Löslich in Alkohol, Chloroform und Äther, schwer löslich in Benzol und Ligroin. — Geht beim Behandeln mit Phosphor-pentoxyd in Benzol oder beim Kochen mit Eisessig wieder in das 3-Phenylhydrazon des 5-Methyl-cumarandions über. — Löst sich in Alkalien mit gelber, in konz. Schwefelsäure mit orangeroter Farbe.

6 - Oxy - 3 - methyl - phenylglyoxylsäure - phenylhydrazid - phenylhydrazon $C_{21}H_{20}O_2N_4 = C_6H_5\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot C(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot OH$. *B.* Aus 5-Methyl-cumarandion und 2 Mol Phenylhydrazin in siedendem Alkohol (AUWERS, *A.* **381**, 273). — Nadeln. F: 183°. Löslich in Alkohol, Benzol, Eisessig und Chloroform, schwer löslich in Äther und Ligroin. — Löst sich in heißer Natronlauge mit gelber, in konz. Schwefelsäure mit orangegelber Farbe.

6 - Oxy - 3 - methyl - phenylglyoxylsäure - benzoylphenylhydrazon $C_{22}H_{18}O_4N_2 = C_6H_5\cdot N(CO\cdot C_6H_5)\cdot N:C(CO_2H)\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot OH$. *B.* Aus 6-Oxy-3-methyl-phenylglyoxylsäure und α-Benzoyl-phenylhydrazin (AUWERS, *A.* **381**, 272). Bei der Einw. von alkoh. Natronlauge auf 5-Methyl-cumarandion-[benzoylphenylhydrazon]-(3) (AU.). — Krystalle. F: 112° (Zers.). Leicht löslich in warmem Alkohol, Chloroform und Eisessig, schwer in Benzol und Ligroin. — Wird durch kurzes Kochen mit Natronlauge unter Bildung von 6-Oxy-3-methyl-phenyl-glyoxylsäure-phenylhydrazon verseift. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orangegelb.

γ-Phenoxy-α-[4-chlor-phenyl]-acetessigsäure-phenylhydrazid $C_{22}H_{19}O_3N_2Cl = C_6H_5\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot CH(C_6H_4Cl)\cdot CO\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_5$. *B.* Aus γ-Phenoxy-α-[4-chlor-phenyl]-acetessigsäureäthylester und 1 Mol Phenylhydrazin in siedendem absolutem Alkohol (v. WALTHER, *J. pr.* [2] **83**, 181). — Nadeln (aus Ligroin). F: 125—126°. — Gibt bei Einw. von alkoh. Natronlauge 1-Phenyl-5-phenoxymethyl-4-[4-chlor-phenyl]-pyrazolon-(3).

γ - Oxo - ε - [4 - methoxy - phenyl] - n - capronsäureäthylester - phenylhydrazon $C_{21}H_{26}O_3N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot N:C(CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Nadeln (aus Alkohol). F: 108° (BORSCHE, *B.* **47**, 1112).

δ - Anisal - lävulinsäureäthylester - phenylhydrazon $C_{21}H_{24}O_3N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot N:C(CH:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Das bei der Einw. von Phenylhydrazin auf δ-Anisal-lävulinsäureäthylester in Eisessig entstehende Produkt (F: 70—71°) hat wahrscheinlich nicht obige Struktur, sondern ist 1-Phenyl-5-[4-methoxy-phenyl]-4.5-dihydro-pyrazol-[β-propionsäureäthylester]-(3) (Syst. No. 3690) (BORSCHE, *B.* **47**, 1112).

β - Oxy - ζ - oxo - β - phenyl - δ - styryl - heptan - α - carbonsäure - phenylhydrazon $C_{28}H_{30}O_3N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot N:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH(CH:CH\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot C(OH)(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus β-Oxy-ζ-oxo-β-phenyl-δ-styryl-heptan-α-carbonsäure und Phenylhydrazin in Alkohol (SCHOLTZ, *Ar.* **254**, 560). — Blaßgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 134°.

α.α-Diphenyl-β-[4-methoxy-phenyl]-γ-benzoyl-buttersäuremethylester-phenylhydrazon $C_{37}H_{34}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N:C(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3) \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus α.α-Diphenyl-β-[4-methoxy-phenyl]-γ-benzoyl-buttersäuremethylester und Phenylhydrazin bei Gegenwart von etwas Zinkchlorid in siedendem Methanol (STAUDINGER, ENDLE, *A.* **401**, 284). — Rötliches Krystallpulver. F: 150—153°. Schwer löslich in Äther. — Geht beim Umkrystallisieren in eine gelbliche, in Äther leicht lösliche Substanz vom Schmelzpunkt 100—102° über.

5.6-Dimethoxy-2-formyl-benzoesäure-phenylhydrazon bezw. **6.7-Dimethoxy-3-phenylhydrazino-phthalid, Opiansäurephenylhydrazon, 3-Phenylhydrazino-mekonin** $C_{16}H_{16}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_2(O \cdot CH_3)_2 \cdot CO_2H$ bezw. $(CH_3 \cdot O)_2C_6H_2 \lt \begin{matrix} CH \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5 \\ CO \end{matrix} \gt O$. *B.* Aus Opiansäure und Phenylhydrazin in Äther unter Kühlung (MITTER, SEN, *Soc.* **111**, 990). — Schwach rötliche Nadeln (aus wäßr. Aceton). F: 146° (Zers.). Löslich in Sodalösung und Ammoniak, unlöslich in kalter Salzsäure. — Liefert bei der Oxydation mit Quecksilberoxyd in Aceton 6.7-Dimethoxy-3-phenylhydrazono-phthalid (Syst. No. 2553). Geht beim Erwärmen mit Eisessig in 2-Phenyl-7.8-dimethoxy-phthalazon-(1) (Syst. No. 3636) über.

3-Nitro-5.6-dimethoxy-2-formyl-benzoesäure-phenylhydrazon bezw. **4-Nitro-6.7-dimethoxy-3-phenylhydrazino-phthalid, Nitroopiansäure-phenylhydrazon, 4-Nitro-3-phenylhydrazino-mekonin** $C_{16}H_{15}O_6N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H(NO_2)(O \cdot CH_3)_2 \cdot CO_2H$ bezw. $(CH_3 \cdot O)_2C_6H(NO_2) \lt \begin{matrix} CH \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5 \\ CO \end{matrix} \gt O$ *(S. 393)*. *B.* Aus Nitroopiansäure und Phenylhydrazin in Äther (MITTER, SEN, *Soc.* **111**, 992). — Gibt bei der Oxydation mit Quecksilberoxyd in Aceton 4-Nitro-6.7-dimethoxy-3-phenylhydrazono-phthalid (Syst. No. 2553).

β-Oxo-α-phenylhydrazono-β-[2-methoxy-phenyl]-propionsäuremethylester (Benzolazo-2-methoxy-benzoylessigsäuremethylester) $C_{17}H_{16}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N:C(CO_2 \cdot CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Methoxy-benzoylessigsäuremethylester und Benzoldiazoniumchlorid bei Gegenwart von Natriumacetat in verd. Methanol (WAHL, SILBERZWEIG, *Bl.* [4] **11**, 62; vgl. *C. r.* **150**, 539). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 138—139°. — Liefert mit Phenylhydrazin in Alkohol + Eisessig 1-Phenyl-5-oxo-4-phenylhydrazono-3-[2-methoxy-phenyl]-pyrazolin.

β-Oxo-α-phenylhydrazono-β-[3-methoxy-phenyl]-propionsäure (Benzolazo-3-methoxy-benzoylessigsäure) $C_{16}H_{14}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N:C(CO_2H) \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Durch Verseifen des Methylesters (s. u.) mit alkoh. Natronlauge in der Kälte (WAHL, SILBERZWEIG, *Bl.* [4] **11**, 64). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 118—120°.

Methylester $C_{17}H_{16}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N:C(CO_2 \cdot CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Methoxy-benzoylessigsäuremethylester und Benzoldiazoniumchlorid bei Gegenwart von Natriumacetat in verd. Methanol (WAHL, SILBERZWEIG, *Bl.* [4] **11**, 64; vgl. *C. r.* **150**, 540). — Gelbe Krystalle. F: 72—73°.

α-Oxy-β-oxo-α-phenylhydrazino-β-[4-methoxy-phenyl]-propionsäuremethylester $C_{17}H_{18}O_5N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot C(OH)(CO_2 \cdot CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus Anisoylglyoxylsäuremethylester und Phenylhydrazin in Alkohol oder in verd. Essigsäure (WAHL, DOLL, *C. r.* **155**, 50; *Bl.* [4] **13**, 477). — Krystalle (aus Chloroform + Methanol). F: 193° (Zers.). — Geht beim Aufbewahren im Vakuum oder beim Erwärmen mit Essigsäure in β-Oxo-α-phenylhydrazono-β-[4-methoxy-phenyl]-propionsäuremethylester und 1-Phenyl-5-oxo-4-phenylhydrazono-3-[4-methoxy-phenyl]-pyrazolin über.

β-Oxo-α-phenylhydrazono-β-[4-methoxy-phenyl]-propionsäure (Benzolazo-anisoylessigsäure) $C_{16}H_{14}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N:C(CO_2H) \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Durch Verseifen des Methylesters (s. u.) mit alkoh. Natronlauge in der Kälte (WAHL, SILBERZWEIG, *Bl.* [4] **11**, 65). — Gelbe Krystalle. F: 149—150°.

Methylester $C_{17}H_{16}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N:C(CO_2 \cdot CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus Anisoylessigsäuremethylester und Benzoldiazoniumchlorid bei Gegenwart von Natriumacetat in Methanol (WAHL, SILBERZWEIG, *Bl.* [4] **11**, 65; vgl. *C. r.* **150**, 540). Aus α-Oxy-β-oxo-α-phenylhydrazino-β-[4-methoxy-phenyl]-propionsäuremethylester (s. o.) beim Aufbewahren im Vakuum oder beim Erwärmen mit Essigsäure (W., DOLL, *C. r.* **155**, 50; *Bl.* [4] **13**, 477). — Orangefarbene Krystalle. F: 121—122° (W., S.).

β-Oxo-α-[acetylphenylhydrazono]-β-[4-methoxy-phenyl]-propionsäuremethylester(?) $C_{19}H_{18}O_5N_2 = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot N:C(CO_2 \cdot CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3(?)$. *B.* Durch

Erwärmen von β-Oxo-α-phenylhydrazono-β-[4-methoxy-phenyl]-propionsäuremethylester mit Essigsäureanhydrid und etwas konz. Schwefelsäure (WAHL, SILBERZWEIG, *Bl.* [4] 11, 65, 66; vgl. *C. r.* 150, 540). — Nadeln (aus Alkohol). F: 116°. — Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und 20%iger Schwefelsäure neben anderen Verbindungen Acetanilid.

Phenylhydrazon des 3-Oxy-4-[α-oxy-4-formyl-benzyl]-naphthoesäure-(2)-methylesters $C_{26}H_{22}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot C_{10}H_5(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Oxy-4-[α-oxy-4-formyl-benzyl]-naphthoesäure-(2)-methylester (Ergw. Bd. X, S. 499) und 1 Mol Phenylhydrazin in siedendem Benzol (LUGNER, *M.* 36, 161). — Krystalle (aus Toluol). F: 215°. — Gibt mit Eisenchlorid eine grüne Färbung. Löslich in konz. Schwefelsäure mit dunkelvioletter Farbe, die bei Zusatz von konz. Salpetersäure allmählich in ein helles Olivgrün übergeht. Weitere Farbenreaktionen: L.

α.β.γ-Trioxy-δ.ε-bis-phenylhydrazono-n-capronsäure, Phenylosazon aus Glucuronsäure $C_{18}H_{20}O_5N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N:CH \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot [CH(OH)]_3 \cdot CO_2H$ *(vgl. S. 395)*. *B.* Aus d-Glucuronsäure oder d-Glucuronsäurelacton und Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung auf dem Wasserbad (GRIMBERT, BERNIER, *J. Pharm. Chim.* [6] 30, 535; *C.* 1910 I, 576; GOLDSCHMIEDT, ZERNER, *M.* 31, 477). — Gelbe Nadeln (aus Wasser und etwas Pyridin). F: 123° (Zers.) (Go., Z.), 130—132° (MAQUENNEscher Block) (GR., B.). Löslich in heißem Wasser und kaltem Methanol, unlöslich in Benzol, Äther und kaltem Wasser (GR., B.). — Gibt mit α-Naphthol und Schwefelsäure eine grüne Färbung (Go., Z.). Gibt mit 1.3-Dioxy-naphthalin und Salzsäure einen schwarzgrünen Niederschlag, der beim Schütteln mit Benzol eine violettrote, mit Chloroform eine mehr blauviolette Lösung liefert (NEUBERG, SANEYOSHI, *Bio. Z.* 36, 57). — $Ba(C_{18}H_{19}O_5N_4)_2$. Hellgelbe, kuglige Gebilde. Zersetzt sich bei 192—195° (Go., Z.).

Phenylhydrazid $C_{24}H_{26}O_4N_6 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot [CH(OH)]_3 \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CH:N \cdot NH \cdot C_6H_5$ *(vgl. S. 395)*. *B.* Aus d-Glucuronsäure (erhalten durch Spaltung von Mucosin oder Chondrosin mit Natriumamalgam) und Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung auf dem Wasserbad (LEVENE, LÓPEZ-SUÁREZ, *J. biol. Chem.* 36, 118). — Enthält 1,5 Mol Krystallwasser. Schmilzt bei 125°, zersetzt sich bei 132°.

4-Methoxy-6-methyl-2-carboxy-3-carbomethoxy-phenylglyoxylsäure-phenylhydrazon $C_{19}H_{18}O_7N_2$, s. nebenstehende Formel. — **Phenylhydrazinsalz** $C_6H_8N_2 + C_{19}H_{18}O_7N_2$. *B.* Aus 4-Methoxy-6-methyl-2-carboxy-3-carbomethoxy-phenylglyoxylsäure (Ergw. Bd. X, S. 521) und Phenylhydrazin in Alkohol (DIMROTH, *B.* 43, 1399). Fast farblose Stäbchen (aus Alkohol). F: 183°.

[Formel: $C_6H_5 \cdot NH \cdot N:C \cdot CO_2H$ am Benzolring; Substituenten CH_3, CO_2H, $CO_2 \cdot CH_3$, $O \cdot CH_3$]

Kupplungsprodukte aus Phenylhydrazin und acyclischen sowie isocyclischen Oxo-sulfonsäuren' Oxo-aminen, Oxy-oxo-aminen und Amino-carbonsäuren.

[Benzaldehyd-sulfonsäure-(4)-amid]-phenylhydrazon $C_{13}H_{13}O_2N_3S = C_6H_5 \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH_2$. *B.* Aus Benzaldehyd-sulfonsäure-(4)-amid und Phenylhydrazinacetat in Wasser (DAKIN, *Biochem. J.* 11, 93, 94). — Grünliche goldglänzende Tafeln (aus Alkohol). F: 244—245° (Zers.). Schwer löslich in heißem Alkohol.

Äthylanilinomethyl-isopropyl-keton-phenylhydrazon $C_{19}H_{25}N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N:C[CH(CH_3)_2] \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5) \cdot C_6H_5$. Krystalle (aus Alkohol). F: 87° (GAULT, THIRODE, *C. r.* 150, 1125). — Zersetzt sich beim Aufbewahren, auch im Vakuum.

1-Methylanilino-pentadien-(1.3)-al-(5)-phenylhydrazon $C_{18}H_{19}N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N:CH \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5$ *(S. 398)*. F: 141° (BAYER & Co., D. R. P. 218616; *C.* 1910 I, 975; *Frdl.* 9, 285).

3-Amino-campher-phenylhydrazon $C_{16}H_{23}N_3 = C_8H_{14}\left\langle{CH \cdot NH_2 \atop C:N \cdot NH \cdot C_6H_5}\right.$. *B.* Aus 3-Amino-campher und Phenylhydrazinhydrochlorid + Natriumacetat in heißem Wasser (FORSTER, KUNZ, *Soc.* 105, 1728). — Gelbliche Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 107°. $[\alpha]_D$: +176,2° (in Chloroform; c = 9,5). Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform, unlöslich in Ligroin. Aus den bei der Darstellung zurückbleibenden Mutterlaugen scheiden sich beim Aufbewahren körnige Krystalle eines Hydrats (?) $C_{16}H_{23}N_3 + 2H_2O$ ab, das aus Benzol in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 141° krystallisiert. — $C_{16}H_{23}N_3 + HCl$. Blättchen (aus Alkohol). F: 218°.

3-Acetamino-campher-phenylhydrazon $C_{18}H_{25}ON_3 = C_8H_{14}<\begin{matrix}CH\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3\\ C:N\cdot NH\cdot C_6H_5\end{matrix}$. *B.* Aus 3-Amino-campher-phenylhydrazon und Acetanhydrid (FORSTER, KUNZ, *Soc.* **105**, 1729). — F: 194°.

3-Benzamino-campher-phenylhydrazon $C_{23}H_{27}ON_3 = C_8H_{14}<\begin{matrix}CH\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5\\ C:N\cdot NH\cdot C_6H_5\end{matrix}$. *B.* Aus 3-Amino-campher-phenylhydrazon und Benzoylchlorid in Pyridin (FORSTER, KUNZ, *Soc.* **105**, 1729). — Krystalle (aus Alkohol). F: 125°.

3 - p - Toluolsulfamino - campher - phenylhydrazon $C_{23}H_{29}O_2N_3S = C_8H_{14}<\begin{matrix}CH\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3\\ C:N\cdot NH\cdot C_6H_5\end{matrix}$. *B.* Aus 3-Amino-campher-phenylhydrazon und p-Toluolsulfochlorid in Gegenwart von Alkali (FORSTER, KUNZ, *Soc.* **105**, 1729). Aus 3-p-Toluolsulfamino-campher und Phenylhydrazinacetat in Alkohol (F., K.). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 184—185°.

2 - Amino - benzaldehyd - phenylhydrazon, [2 - Amino - benzal] - phenylhydrazin $C_{13}H_{13}N_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot NH_2$ *(S. 399)*. *B.* Aus 2-Nitro-benzaldehyd oder dessen Semicarbazon bei längerem Kochen mit Phenylhydrazin (KNÖPFER, *M.* **31**, 97). — F: 222°.

Phenylhydrazon des N - [2 - Formyl - phenyl] - glycins $C_{15}H_{15}O_2N_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus N-[2-Formyl-phenyl]-glycin und Phenylhydrazin in verd. Essigsäure (GLUUD, *B.* **48**, 423). — Fast farblose Platten (aus Methanol). Schmilzt unter Zersetzung gegen 217°. Leicht löslich in warmem Alkohol und Essigester, schwerer in Chloroform und Xylol, sehr schwer in Wasser.

3-[2-Carboxy-benzamino]-benzaldehyd-phenylhydrazon $C_{21}H_{17}O_3N_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus 3-[2-Carboxy-benzamino]-benzaldehyd und Phenylhydrazin in verd. Essigsäure (GELMO, *J. pr.* [2] **88**, 818). — Hellgelbes, krystallinisches Pulver. Zersetzt sich von 207° an, schmilzt bei ca. 216—217° zu einer schwarzbraunen Flüssigkeit. Sehr leicht löslich in kaltem Aceton und Methanol, leicht in warmem Alkohol, Eisessig und Pyridin, unlöslich in Wasser, Petroläther, Äther, Chloroform und Benzol. Unlöslich in verd. Mineralsäuren. — Sehr empfindlich gegen Oxydationsmittel.

4 - Dimethylamino - benzaldehyd - phenylhydrazon $C_{15}H_{17}N_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$ *(S. 400)*. Gibt bei Einw. von überschüssigem Semicarbazid 4-Dimethylamino-benzaldehyd-semicarbazon (KNÖPFER, *M.* **31**, 101).

4-[2-Carboxy-benzamino]-benzaldehyd-phenylhydrazon $C_{21}H_{17}O_3N_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus 4-[2-Carboxy-benzamino]-benzaldehyd und Phenylhydrazin in kalter verdünnter Essigsäure (GELMO, *J. pr.* [2] **88**, 826). — Tieforangefarbenes Krystallpulver. Zersetzt sich von 210° an, schmilzt unscharf bei 231—233°. Sehr leicht löslich in kaltem Aceton und Pyridin, leicht in warmem Alkohol und Essigester, schwer in Chloroform, unlöslich in Wasser, Äther, Petroläther und Benzol. Unlöslich in verd. Säuren. — Sehr empfindlich gegen Luftsauerstoff.

2.4.6-Tribrom-3-amino-acetophenon-phenylhydrazon $C_{14}H_{12}N_3Br_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot N:C(CH_3)\cdot C_6HBr_3\cdot NH_2$. *B.* Aus 2.4.6-Tribrom-3-amino-acetophenon und Phenylhydrazin in kaltem Eisessig (FUCHS, *M.* **36**, 136). — Breite Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 120°. Löslich in Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Wasser.

4-Amino-acetophenon-phenylhydrazon $C_{14}H_{15}N_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot N:C(CH_3)\cdot C_6H_4\cdot NH_2$ *(S. 402)*. *B.* Aus 4-Amino-acetophenon und Phenylhydrazin in 50%iger Essigsäure bei gewöhnlicher Temperatur (KNÖPFER, *M.* **31**, 105). — $C_{14}H_{15}N_3 + HCl$. Zersetzt sich bei 215°.

3.5 - Dibrom - 4 - amino - acetophenon - phenylhydrazon $C_{14}H_{13}N_3Br_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot N:C(CH_3)\cdot C_6H_2Br_2\cdot NH_2$. *B.* Aus 3.5-Dibrom-4-amino-acetophenon und Phenylhydrazin in kaltem Eisessig (FUCHS, *M.* **36**, 122). — Goldgelbe Nadeln. Schmilzt unscharf bei 146°. Löslich in Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Wasser. Läßt sich nicht unzersetzt umkrystallisieren.

ω - Methylamino - acetophenon - phenylhydrazon $C_{15}H_{17}N_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot N:C(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Aus bromwasserstoffsaurem ω-Methylamino-acetophenon und Phenylhydrazin bei Gegenwart von Natriumacetat in Alkohol (BUSCH, HEFELE, *J. pr.* [2] **83**, 429). — Rotgelbes Öl. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol. — $C_{15}H_{17}N_3 + HCl$. F: 180°. — Hydrobromid. F: 155°.

ω - [4 - Chlor - anilino] - acetophenon - phenylhydrazon $C_{20}H_{18}N_3Cl = C_6H_5\cdot NH\cdot N:C(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_4Cl$. *B.* Aus ω-[4-Chlor-anilino]-acetophenon und Phenylhydrazin in alkoholisch-essigsaurer Suspension bei 60—70° (BUSCH, HEFELE, *J. pr.* [2] **83**, 445). — Gelb-

liche Nadeln. F: 147°. Sehr leicht löslich in Äther, Benzol und Chloroform, ziemlich leicht in Alkohol und in heißem Benzin. — Geht bei mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol und etwas Eisessig in 2.4-Diphenyl-1-[4-chlor-phenyl]-1.2.3-triazolin über.

ω-Methylanilino-acetophenon-phenylhydrazon $C_{21}H_{21}N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N:C(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5$. *B.* Aus ω-Methylanilino-acetophenon und Phenylhydrazinacetat in Alkohol auf dem Wasserbad (BUSCH, HEFELE, *J. pr.* [2] 83, 450). — Farblose oder schwach gelbliche Blättchen (aus Alkohol). F: 98°. Sehr leicht löslich in Benzol, leicht in Äther, Alkohol und Benzin.

ω-p-Toluidino-acetophenon-phenylhydrazon $C_{21}H_{21}N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N:C(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus ω-p-Toluidino-acetophenon und Phenylhydrazin in alkoholisch-essigsaurer Suspension (BUSCH, HEFELE, *J. pr.* [2] 83, 434). — Nadeln (aus Schwefelwasserstoff enthaltendem Alkohol). F: 147°. Sehr leicht löslich in Benzol, Äther und Eisessig, löslich in Alkohol. — Zersetzt sich beim Kochen mit Eisessig. Gibt beim Kochen mit Alkohol und etwas Eisessig oder bei der Oxydation mit Chromsäure in Aceton + Eisessig in der Kälte 2.4-Diphenyl-1-p-tolyl-1.2.3-triazolin. Liefert mit Benzaldehyd bei 120° 2.3.6-Triphenyl-4-p-tolyl-2.3.4.5-tetrahydro-1.2.4-triazin.

ω-Benzylamino-acetophenon-phenylhydrazon $C_{21}H_{21}N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N:C(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus ω-Benzylamino-acetophenon und Phenylhydrazin in alkoholisch-essigsaurer Suspension (BUSCH, HEFELE, *J. pr.* [2] 83, 430). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 76°. Sehr leicht löslich in Benzol und Chloroform, leicht in Alkohol und Äther. — Gibt beim Kochen mit Alkohol und Eisessig geringe Mengen einer aus Alkohol in gelblichen Säulen vom Schmelzpunkt 176° krystallisierenden Verbindung (vielleicht 2.4-Diphenyl-1-benzyl-1.2.3-triazolin).

ω-Dibenzylamino-acetophenon-phenylhydrazon $C_{28}H_{27}N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N:C(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot N(CH_2 \cdot C_6H_5)_2$.

a) Höherschmelzende Form. *B.* Neben der niedrigerschmelzenden Form aus ω-Dibenzylamino-acetophenon und Phenylhydrazin in siedender alkoholisch-essigsaurer Lösung (BUSCH, HEFELE, *J. pr.* [2] 83, 449). Aus der niedrigerschmelzenden Form beim Erhitzen auf 105° oder bei der Einw. von alkoh. Salzsäure (B., H.). — Blättchen. F: 107°. Färbt sich am Licht gelblich, wird im Dunkeln wieder farblos. Sehr leicht löslich in Benzol, leicht in Äther; in kaltem Alkohol schwerer löslich als die niedrigerschmelzende Form. — Hydrochlorid. Nadeln. F: 255° (Zers.).

b) Niedrigerschmelzende Form. *B.* s. o. — Nadeln. F: 75° (BUSCH, HEFELE, *J. pr.* [2] 83, 449). Sehr leicht löslich in Benzol, leicht in Äther und siedendem Alkohol; in kaltem Alkohol leichter löslich als die höherschmelzende Form. — Geht beim Erhitzen auf 105° oder bei der Einw. von alkoh. Salzsäure in die höherschmelzende Form über.

ω-[2.4.5-Trimethyl-anilino]-acetophenon-phenylhydrazon $C_{23}H_{25}N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N:C(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_2(CH_3)_3$.

a) Höherschmelzende Form. *B.* Aus ω-[2.4.5-Trimethyl-anilino]-acetophenon und Phenylhydrazin in alkoholisch-essigsaurer Lösung (BUSCH, HEFELE, *J. pr.* [2] 83, 447). — Nadeln (aus Benzol + Alkohol). F: 155°. Leicht löslich in Chloroform, Benzol, Essigester und heißem Eisessig, ziemlich schwer in Äther, sehr schwer in Alkohol und Petroläther. — Gibt beim Kochen mit Alkohol und etwas Eisessig 2.4-Diphenyl-1-[2.4.5-trimethyl-phenyl]-1.2.3-triazolin. Beim Kochen mit Eisessig erhält man eine Verbindung unbekannter Zusammensetzung (gelbliche Tafeln aus Chloroform + Alkohol; F: 203°) und andere Produkte.

b) Niedrigerschmelzende Form. *B.* Wurde bei einigen Versuchen neben der höherschmelzenden Form (s. o.) erhalten (BUSCH, HEFELE, *J. pr.* [2] 83, 447). — Gelbe Rhomboeder (aus Methanol). F: 118°. Sehr leicht löslich in Benzol und Petroläther, schwerer in Alkohol und Methanol.

ω-o-Anisidino-acetophenon-phenylhydrazon $C_{21}H_{21}ON_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N:C(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 105° (BUSCH, HEFELE, *J. pr.* [2] 83, 442). — Bei längerem Aufbewahren einer alkoh. Suspension entsteht 2.4-Diphenyl-1-[2-methoxy-phenyl]-1.2.3-triazolin.

Phenylhydrazon der 2-Phenacylamino-benzoesäure $C_{21}H_{19}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N:C(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 2-Phenacylamino-benzoesäure und Phenylhydrazin in siedendem Alkohol (SCHOLTZ, *B.* 51, 1648). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 156°. In der Wärme leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

ω-p-Toluidino-acetophenon-benzoylphenylhydrazon $C_{28}H_{25}ON_3 = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot N:C(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus ω-p-Toluidino-acetophenon-phenylhydrazon und Benzoylchlorid in Pyridin (BUSCH, HEFELE, *J. pr.* [2] 83, 435). — Tafeln (aus Alkohol). F: 110°. Leicht löslich in Äther, Benzol und Chloroform, löslich in Alkohol und Benzin.

ω-p-Toluidino-acetophenon-[2.4-diphenyl-semicarbazon] $C_{28}H_{26}ON_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot N(C_6H_5) \cdot N:C(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus ω-p-Toluidino-acetophenon-phenylhydrazon und Phenylisocyanat bei kurzem Erhitzen auf dem Wasserbad (BUSCH, HEFELE, *J. pr.* [2] **83**, 435). — Tafeln (aus Benzol + Alkohol). F: 184°. Leicht löslich in Äther und Benzol, schwer in Alkohol.

3.5-Dinitro-2-methylamino-zimtaldehyd-phenylhydrazon $C_{16}H_{15}O_4N_5 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N:CH \cdot CH:CH \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Phenylhydrazin auf 6.8-Dinitro-2-oxy-1-methyl-1.2-dihydro-chinolin (Syst. No. 3113) in Benzol (KAUFMANN, STRÜBIN, *B.* **44**, 688). — Gelbbraune Nadeln. F: 141°.

4.4'-Diamino-benzophenon-phenylhydrazon $C_{19}H_{18}N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N:C(C_6H_4 \cdot NH_2)_2$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen 4.4'-Diamino-benzophenon und Phenylhydrazin auf dem Wasserbad (FIERZ, KOECHLIN, *Helv.* **1**, 222). — Schwach rötliche Nadeln (aus Alkohol). F: 240°.

2.7-Diamino-fluorenon-phenylhydrazon $C_{19}H_{16}N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N:C\langle\begin{smallmatrix} C_6H_3 \cdot NH_2 \\ | \\ C_6H_3 \cdot NH_2 \end{smallmatrix}$. *B.* Aus 2.7-Diamino-fluorenon oder dessen Hydrochlorid und Phenylhydrazinacetat in wäßrig-alkoholischer Suspension (J. SCHMIDT, RETZLAFF, HAID, *A.* **390**, 225, 226). — Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 230° (Zers.). — $C_{19}H_{16}N_4 + 2HCl$. Gelbe Blättchen (aus Alkohol). Sintert oberhalb 250°, ohne zu schmelzen.

ms-[α-Carbäthoxyamino-benzyl]-acetylaceton-monophenylhydrazon $C_{21}H_{25}O_3N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N:C(CH_3) \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CH(C_6H_5) \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus ms-[α-Carbäthoxy-amino-benzyl]-acetylaceton (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 424) durch Einw. von Phenylhydrazin in wäßrig-alkoholischer Essigsäure in der Kälte (BIANCHI, *G.* **42** II, 508). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 149—150° (geringe Zers.). Sehr leicht löslich in Chloroform, etwas schwerer in Benzol und Alkohol, ziemlich schwer löslich in Ligroin. — Wird beim Kochen mit verd. Salzsäure hydrolysiert.

5-Benzamino-2.3-dioxo-1-methyl-hydrinden-bis-phenylhydrazon $C_{29}H_{25}ON_5 =$
$$\begin{matrix} & CH_3 \cdot HC & \text{—} & C:N \cdot NH \cdot C_6H_5 \\ C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot & C_6H_3 & \cdot & C:N \cdot NH \cdot C_6H_5 \end{matrix}$$
B. Aus 5-Benzamino-2.3-dioxo-1-methyl-hydrinden (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 426) und Phenylhydrazin auf dem Wasserbad (v. BRAUN, HEIDER, *B.* **49**, 1282). — Rotbraun. Schmilzt bei 166—170°.

5-Amino-salicylaldehyd-phenylhydrazon $C_{13}H_{13}ON_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_3(OH) \cdot NH_2$. *B.* Aus 5-Benzolazo-salicylaldehyd bei der Reduktion mit Phenylhydrazin (PUXEDDU, *G.* **46** I, 219). — Gelbe Krystalle (aus Benzol). F: 165°.

5-Acetamino-2-oxy-acetophenon-phenylhydrazon $C_{16}H_{17}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N:C(CH_3) \cdot C_6H_3(OH) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ *(S. 405)*. KUNCKELL (*Ber. Dtsch. pharm. Ges.* **23** [1913], 476) gibt für diese Verbindung den Schmelzpunkt 107° an.

5-Acetamino-2-äthoxy-acetophenon-phenylhydrazon $C_{18}H_{21}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N:C(CH_3) \cdot C_6H_3(O \cdot C_2H_5) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ *(S. 405)*. Vgl. dazu KUNCKELL, *C.* **1913** II, 2124.

4-Amino-ω-oxy-acetophenon-phenylhydrazon, 4-Amino-benzoylcarbinol-phenylhydrazon $C_{14}H_{15}ON_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N:C(CH_2 \cdot OH) \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ *(S. 405)*. Vgl. dazu KUNCKELL, *C.* **1912** I, 135.

4-Acetamino-ω-oxy-acetophenon-phenylhydrazon, 4-Acetamino-benzoylcarbinol-phenylhydrazon $C_{16}H_{17}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N:C(CH_2 \cdot OH) \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ *(S. 405)*. Vgl. dazu KUNCKELL, *C.* **1912** I, 135.

5-Amino-2-oxy-phenylglyoxal-bis-phenylhydrazon $C_{20}H_{19}ON_5 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N:CH \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_3(OH) \cdot NH_2$. *B.* Aus ω-Chlor-5-amino-2-oxy-acetophenon und Phenylhydrazin bei 100—110° (KUNCKELL, *C.* **1913** II, 2125). — $C_{20}H_{19}ON_5 + HCl$. Sehr unbeständige rote Flocken. F: 205°.

5-Acetamino-2-oxy-phenylglyoxal-bis-phenylhydrazon $C_{22}H_{21}O_2N_5 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N:CH \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_3(OH) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus ω-Chlor-5-acetamino-2-oxy-acetophenon und überschüssigem Phenylhydrazin bei 120° (KUNCKELL, *C.* **1913** II, 2125). — Nadeln (aus Benzol). F: 223°.

β-Phenylnitrosamino-α-oxy-4-methoxy-β-phenyl-propiophenon-phenylhydrazon $C_{28}H_{26}O_3N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N:C(C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3) \cdot CH(OH) \cdot CH(C_6H_5) \cdot N(NO) \cdot C_6H_5$. *B.* Aus dem Phenylhydrazon des β-[α-Phenyl-hydrazino]-α-oxy-4-methoxy-β-phenyl-propiophenons (Syst. No. 2079) durch Einw. von Natriumnitrit und Essigsäure (JÖRLANDER, *B.* **49**, 2794). — Hellgelbe Blättchen (aus Benzol und Ligroin). F: 156—157° (Zers.). Schwer löslich in Alkohol und Äther, ziemlich leicht in Benzol. — Zeigt die LIEBERMANNsche Reaktion.

Hippursäurephenylhydrazid, β-Hippuryl-phenylhydrazin $C_{15}H_{15}O_2N_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$ *(S. 406). B.* Aus Hippursäure und Phenylhydrazin in heißer wäßriger Lösung (SCHEIBER, RECKLEBEN, *B.* **46**, 2419). Aus Hippuryl-cyanessigsäureäthylester (Ergw. Bd. IX, S. 117) und Phenylhydrazin in der Wärme (SCH., R.). — F: 184°.

4-Benzamino-benzoesäure-phenylhydrazid $C_{20}H_{17}O_2N_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzoesäure-[4-benzamino-benzoesäure]-anhydrid und Phenylhydrazin in Äther (HELLER, *B.* **46**, 3979). — Blättchen (aus Essigester). F: 248°. Leicht löslich in Aceton und Eisessig, sehr schwer in Benzol.

β-[Benzyl-isobutyryl-amino]-α.α-dimethyl-hydrozimtsäure-phenylhydrazid $C_{28}H_{33}O_2N_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot C(CH_3)_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot N(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CO\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Einw. von Phenylhydrazin auf das bei der Reaktion von Benzal-benzylamin mit Dimethylketen entstehende, nicht isolierte 1-Benzyl-4.6-dioxo-3.3.5.5-tetramethyl-2-phenyl-piperidin (STAUDINGER, KLEVER, KOBER, *A.* **374**, 30). — Krystalle (aus Aceton). F: 155°. Leicht löslich in allen Lösungsmitteln außer Petroläther.

3-Benzamino-zimtsäure-phenylhydrazid $C_{22}H_{19}O_2N_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzoesäure-[3-benzamino-zimtsäure]-anhydrid und überschüssigem Phenylhydrazin (HELLER, *B.* **46**, 3978). — Knollige Aggregate (aus Toluol). F: 197—199°. Leicht löslich in Aceton und Alkohol, schwer in heißem Toluol.

α-[2-Phenylhydrazinoformyl-benzamino]-acetessigsäure-äthylester-phenylhydrazon (?) $C_{26}H_{27}O_4N_5 = C_6H_5\cdot NH\cdot N:C(CH_3)\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot NH\cdot C_6H_5$(?). *B.* In geringer Menge bei der Einw. von Phenylhydrazin auf α-Phthalimido-acetessigsäureäthylester in Eisessig (SCHEIBER, HAUN, *B.* **47**, 3338). — Orangerote Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmilzt nicht bis 250°. Löslich in Natronlauge. — Gibt in konz. Schwefelsäure mit Eisenchlorid eine braune Färbung.

2-Carbäthoxyamino-phenylglyoxylsäure-phenylhydrazon, N-Carbäthoxy-isatinsäure-phenylhydrazon $C_{17}H_{17}O_4N_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot N:C(CO_2H)\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Zur Konstitution vgl. HELLER, LAUTH, *J. pr.* [2] **113**, 225. — Phenylhydrazinsalz $C_6H_8N_2 + C_{17}H_{17}O_4N_3$. *B.* Aus N-Carbäthoxy-isatinsäure (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 691) und Phenylhydrazinacetat in heißem Wasser (H., *B.* **51**, 434). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 161° (H., L., *J. pr.* [2] **113**, 229). Leicht löslich in Essigester, heißem Alkohol und Benzol, schwer in Äther und Ligroin (H.). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb und wird bei Zusatz von Eisenchlorid grün (H.).

4-Acetamino-phenylglyoxylsäure-phenylhydrazon $C_{16}H_{15}O_3N_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot N:C(CO_2H)\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Acetamino-phenylglyoxylsäure und Phenylhydrazinhydrochlorid in heißem Wasser (ALOY, RABAUT, *Bl.* [4] **9**, 763). — Gelb. Schmilzt unter Zersetzung gegen 200—202°. Unlöslich in Wasser, löslich in verd. Alkohol; löslich in Alkalien.

α-[α-Carbäthoxyamino-benzyl]-acetessigsäure-äthylester-phenylhydrazon $C_{22}H_{27}O_4N_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot N:C(CH_3)\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH(C_6H_5)\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus α-[α-Carbäthoxyamino-benzyl]-acetessigsäureäthylester und Phenylhydrazin in wäßrig-alkoholischer Essigsäure (BIANCHI, *G.* **42** II, 509). — Nadeln (aus Benzol). F: 136—137°.

3-Oxy-4-[α-anilino-4-phenylhydrazono-methyl-benzyl]-naphthoesäure-(2)-methylester $C_{32}H_{27}O_3N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3-Oxy-4-[α-anilino-4-phenyliminomethyl-benzyl]-naphthoesäure-(2)-methylester (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 712) und Phenylhydrazin in siedendem Benzol (LUGNER, *M.* **36**, 160). — Gelbe Krystalle. F: 204—205° (Zers.). — Ist im Licht und an der Luft unbeständig. — Gibt mit Eisenchlorid eine grüne Färbung. Löst sich in warmer konzentrierter Schwefelsäure mit kirschroter Farbe, die auf Zusatz von Salpetersäure erst in Olivbraun, dann in Smaragdgrün übergeht. Weitere Farbenreaktionen: L.

[Formel: Naphthalinring mit $\cdot CO_2\cdot CH_3$, $\cdot OH$ und $C_6H_5\cdot NH\cdot CH\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot NH\cdot C_6H_5$]

Kupplungsprodukte aus Phenylhydrazin und anorganischen Säuren.

Methionsäure-bis-phenylhydrazid $C_{13}H_{16}O_4N_4S_2 = (C_6H_5\cdot NH\cdot NH\cdot SO_2)_2CH_2$. *B.* Aus Methionsäuredichlorid und Phenylhydrazin in Äther (SCHROETER, *A.* **418**, 222). — Nadeln (aus Alkohol). F: 118—119° (Zers.). — Färbt sich an der Luft rötlich.

Thionyl-phenylhydrazin $C_6H_6ON_2S = C_6H_5\cdot NH\cdot N:SO$ *(S. 414).* Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Alkohol: HUTCHISON, SMILES, *B.* **47**, 515. — Bei der Einw. von Silberoxyd oder Quecksilberoxyd entsteht neben anderen Produkten Diphenylsulfid.

Thionyl-methylphenylhydrazin $C_7H_8ON_2S = C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot N:SO$ *(S. 415).* Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Alkohol: HUTCHISON, SMILES, *B.* **47**, 515.

N-Nitroso-N-phenyl-hydrazin, α-Nitroso-phenylhydrazin $C_6H_7ON_3 = C_6H_5\cdot N(NO)\cdot NH_2$ bezw. $C_6H_5\cdot N(:N\cdot OH):NH$ *(S. 416)*. *B.* Zur Bildung durch Umsetzung von Phenylhydrazinhydrochlorid mit Natriumnitrit (E. FISCHER, *A.* **190**, 89) vgl. BAMBERGER, HAUSER, *A.* **375**, 317. — Gelbliche, breite Nadeln. F: 49—50° (B., H.). — Liefert bei der Oxydation mit Silbernitrat, Chlorkalklösung oder Quecksilberoxyd Nitrosobenzol (B., H., *A.* **375**, 319). Gibt beim Kochen mit Wasser Azidobenzol (B., H., *A.* **375**, 318). Zur Umwandlung in Azidobenzol durch Alkalien (E. FISCHER, *A.* **190**, 92) vgl. noch B., H., *A.* **375**, 328. α-Nitroso-phenylhydrazin zersetzt sich bei der Einw. von Eisessig rasch unter Bildung von Azidobenzol und etwas Azobenzol (B., H., *A.* **375**, 320). Liefert mit Cupriacetat in kaltem Alkohol das Kupfersalz (s. u.); bei der Einw. von Eisessig auf das Kupfersalz oder bei der Umsetzung von α-Nitroso-phenylhydrazin mit Cupriacetat in Eisessig oder mit ammoniakalischer Kupferoxyd-Lösung erhält man das Kupfersalz des Phenylnitrosohydroxylamins (Syst. No. 2219) (B., H., *A.* **375**, 320, 323, 326). Durch Behandeln mit Benzoylchlorid und wäßrig-alkoholischer Kalilauge erhält man N-Nitroso-N'-benzoyl-N-phenyl-hydrazin (THIELE, SIEGLITZ, *A.* **375**, 334). — Zur Giftwirkung vgl. B., H., *A.* **375**, 316. — $Cu(C_6H_6ON_3)_2$. Bronzeglänzende, kupferrote Blättchen (B., H., *A.* **375**, 320). Zersetzt sich gelegentlich nach einigem Aufbewahren von selbst unter heftiger Explosion. Verpufft beim Erhitzen auf dem Wasserbad. Gibt mit verd. Salzsäure Azidobenzol. Löslich in kaltem Pyridin mit tiefroter, bald in Grünlichbraun übergehender Farbe. Ziemlich schwer löslich in Aceton mit brauner Farbe. Oxydiert Chloroform zu Phosgen. Verhalten gegen Eisessig s. o.

N-Nitroso-N'-benzal-N-phenyl-hydrazin, Benzaldehyd-[N-nitroso-phenylhydrazon] $C_{13}H_{11}ON_3 = C_6H_5\cdot N(NO)\cdot N:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzaldehyd-phenylhydrazon durch Einw. von Natriumnitrit-Lösung und Eisessig (BUSCH, KUNDER, *B.* **49**, 323). — Braungelbes, dickflüssiges Öl. — Geht beim Aufbewahren der äther. Lösung in 2.3-Diphenyl-1.4-dibenzaltetrazan und [α-Nitro-benzal]-phenylhydrazin über. Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig Benzaldehyd-phenylhydrazon. Bei der Einw. von Natriumäthylat erhält man Benzolazobenzaldoxim (B., Priv.-Mitt.). — Löslich in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe. Gibt die LIEBERMANNsche Nitrosoreaktion.

N-Nitroso-N'-[α-phenyl-äthyliden]-N-phenyl-hydrazin, Acetophenon-[N-nitroso-phenylhydrazon] $C_{14}H_{13}ON_3 = C_6H_5\cdot N(NO)\cdot N:C(CH_3)\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Acetophenon-phenylhydrazon durch Einw. von Natriumnitrit-Lösung in Alkohol + Eisessig (BUSCH, KUNDER, *B.* **49**, 330). — Gelbliche Nadeln (aus Aceton, Wasser oder Benzol + Petroläther). Schmilzt unscharf bei 82° (Zers.). Leicht löslich in Benzol, Äther und Aceton. — Geht beim Aufbewahren der Lösung in Benzol in Acetophenon-[4-nitro-phenylhydrazon] über. Zersetzt sich beim Erwärmen der Lösungen unter Entwicklung von Stickoxyden. Färbt sich an der Luft gelbgrün bis grün und nimmt in Ammoniak-Atmosphäre die ursprüngliche Farbe wieder an. Bei der Einw. von Natriumäthylat sowie bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig wird Acetophenon-phenylhydrazon zurückgebildet. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit blauer, sofort in Violettblau übergehender Farbe. Gibt bei der LIEBERMANNschen Reaktion eine blaue Färbung.

N-Nitroso-N'-diphenylmethylen-N-phenyl-hydrazin, Benzophenon-[N-nitroso-phenylhydrazon] $C_{19}H_{15}ON_3 = C_6H_5\cdot N(NO)\cdot N:C(C_6H_5)_2$. *B.* Aus Benzophenon-phenylhydrazon und Natriumnitrit-Lösung in Eisessig bei 15—20° (BUSCH, KUNDER, *B.* **49**, 324). — Gelbe Nadeln (aus Äther + Petroläther), gelbe Säulen (aus wäßr. Aceton). Färbt sich gegen 100° braun, schmilzt bei 105° (Zers.). Leicht löslich in Benzol und Aceton, schwerer in Alkohol und Äther. — An der Luft ziemlich beständig; zersetzt sich beim Aufbewahren in geschlossenen Gefäßen. Liefert bei der Einw. von alkoh. Kalilauge sowie bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig Benzophenon-phenylhydrazon zurück. Entwickelt beim Kochen mit Benzol Stickoxyde. Beim Aufbewahren einer gesättigten Lösung in Benzol oder einer mit etwas Eisessig versetzten Suspension in Äther erfolgt Übergang in Benzophenon-[4-nitro-phenylhydrazon]; bei der Einw. von äther. Salzsäure entsteht daneben Benzophenon-[2-nitro-phenylhydrazon]; führt man die Umlagerung in alkoh. Lösung oder bei Gegenwart von Amylnitrit in Benzol aus, so erhält man neben diesen Verbindungen Benzophenon-[2.4-dinitro-phenylhydrazon]. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit blauer bis grünlichblauer Farbe. Zeigt die LIEBERMANNsche Reaktion.

N-Nitroso-N'-formyl-N-phenyl-hydrazin, α-Nitroso-β-formyl-phenylhydrazin $C_7H_7O_2N_3 = C_6H_5\cdot N(NO)\cdot NH\cdot CHO$ *(S. 417)*. Liefert beim Kochen mit 20%iger Natronlauge Azidobenzol und etwas Anilin (PONZIO, CANUTO, *G.* **45 II**, 30).

N-Nitroso-N'-acetyl-N-phenyl-hydrazin, α-Nitroso-β-acetyl-phenylhydrazin $C_8H_9O_2N_3 = C_6H_5\cdot N(NO)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$ *(S. 417)*. Liefert beim Kochen mit Natronlauge Azidobenzol (PONZIO, CANUTO, *G.* **45 II**, 30).

N'-Nitroso-N.N'-diphenyl-N-acetyl-hydrazin, N'-Nitroso-N-acetyl-hydrazobenzol $C_{14}H_{13}O_2N_3 = C_6H_5\cdot N(NO)\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Einw. von Äthylnitrit

und alkoh. Salzsäure auf N-Acetyl-hydrazobenzol (S. 64) (NOMBLOT, *C. r.* **150**, 339; *Bl.* [4] **7**, 673). — Gelbliche Prismen (aus Alkohol oder Methanol). F: 65° (MAQUENNEscher Block). Löst sich in Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur zu ca. 8%, bei Siedetemperatur in allen Verhältnissen; löslich in Äther und Benzol, unlöslich in Wasser. — Liefert bei der Reduktion mit Hydrazinhydrat in Alkohol N-Acetyl-hydrazobenzol, mit Zinkstaub und Eisessig in kaltem Alkohol N-Acetyl-hydrazobenzol und etwas Acetanilid, mit Aluminiumamalgam und feuchtem Äther N-Acetyl-hydrazobenzol, Acetanilid und Anilin.

N-Nitroso-N'-benzoyl-N-phenyl-hydrazin, α-Nitroso-β-benzoyl-phenylhydrazin $C_{13}H_{11}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot N(NO) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ *(S. 417)*. *B.* Aus α-Nitroso-phenylhydrazin durch Behandlung mit Benzoylchlorid und wäßrig-alkoholischer Kalilauge (THIELE, STIEGLITZ, *A.* **375**, 334). — Hellgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 106°. — Zersetzt sich leicht unter Entwicklung von Stickoxyden. Gibt bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure β-Benzoyl-phenylhydrazin.

N'-Nitroso-N.N'-diphenyl-N-benzoyl-hydrazin, N'-Nitroso-N-benzoylhydrazobenzol $C_{19}H_{15}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot N(NO) \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Einw. von Äthylnitrit und alkoh. Salzsäure auf N-Benzoyl-hydrazobenzol (NOMBLOT, *C. r.* **150**, 339; *Bl.* [4] **7**, 674). — Gelbliche Krystalle (aus Alkohol). F: 116,5° (MAQUENNEscher Block). Löslich in Alkohol (bei gewöhnlicher Temperatur zu ca. 1%), in Äther und Benzol, unlöslich in Wasser. — Gibt bei der Reduktion mit Aluminiumamalgam und feuchtem Äther N-Benzoylhydrazobenzol, Benzanilid und Anilin.

$N^{\beta'}$-Nitroso-$N^{\alpha}.N^{\beta'}$-diphenyl-N^{β}-benzoyl-benzhydrazidin $C_{26}H_{21}O_2N_5 = C_6H_5 \cdot N(NO) \cdot N:C(C_6H_5) \cdot N(C_6H_5) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus $N^{\alpha}.N^{\beta'}$-Diphenyl-N^{β}-benzoyl-benzhydrazidin (S. 68) durch Einw. von Natriumnitrit und Essigsäure (BUSCH, KUNDER, *B.* **49**, 2356). — Fast farblose Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 114°. Sehr leicht löslich in Benzol, ziemlich leicht in warmem Alkohol. — Färbt sich an der Luft gelblich. Zersetzt sich bei stärkerem Erwärmen mit Alkohol. — Zeigt die LIEBERMANNsche Reaktion.

1-Nitroso-1.4.4-triphenyl-semicarbazid $C_{19}H_{16}O_2N_4 = C_6H_5 \cdot N(NO) \cdot NH \cdot CO \cdot N(C_6H_5)_2$[1]. *B.* Durch Einw. von salpetriger Säure auf 1.4.4-Triphenyl-semicarbazid (S. 71) (v. MEYER, NICOLAUS, *J. pr.* [2] **82**, 528). — Gelbliche Nadeln. F: 131°. Sehr unbeständig.

Phosphorsäure-dichloracetylamid-bis-phenylhydrazid $C_{14}H_{16}O_2N_5Cl_2P = (C_6H_5 \cdot NH \cdot NH)_2PO \cdot NH \cdot CO \cdot CHCl_2$ *(S. 421)*. Vgl. dazu STEINKOPF, *J. pr.* [2] **81**, 236.

Phosphorsäure-trichloracetylamid-bis-phenylhydrazid $C_{14}H_{15}O_2N_5Cl_3P = (C_6H_5 \cdot NH \cdot NH)_2PO \cdot NH \cdot CO \cdot CCl_3$ *(S. 421)*. Vgl. dazu STEINKOPF, *J. pr.* [2] **81**, 241.

Substitutionsprodukte des Phenylhydrazins.

a) Fluor-Derivate des Phenylhydrazins.

4-Fluor-phenylhydrazin $C_6H_7N_2F = C_6H_4F \cdot NH \cdot NH_2$. *B.* Durch Diazotieren von 4-Fluor-anilin in salzsaurer Lösung und Reduzieren des Diazoniumsalzes mit Zinnchlorür und Salzsäure (RINKES, *C.* **1914** I, 2036). — Nadeln. E: 36,8°.

b) Chlor-Derivate des Phenylhydrazins.

2-Chlor-phenylhydrazin $C_6H_7N_2Cl = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot NH_2$ *(S. 422)*. Flache Nadeln. F: 46—47° (GRAZIANI, *R. A. L.* [5] **22** I, 624; *G.* **43** II, 540). – Geschwindigkeit der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure bei 100°: FRANZEN, *J. pr.* [2] **97**, 76. — $C_6H_7N_2Cl + HCl$. Nadeln. F: 194° (Zers.) (G.).

Benzaldehyd-[2-chlor-phenylhydrazon] $C_{13}H_{11}N_2Cl = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_5$. Nadeln (aus Alkohol). F: 73° (GRAZIANI, *R. A. L.* [5] **22** I, 624; *G.* **43** II, 540).

4-Isopropyl-benzaldehyd-[2-chlor-phenylhydrazon], Cuminol-[2-chlor-phenylhydrazon] $C_{16}H_{17}N_2Cl = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3)_2$. Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 67° (GRAZIANI, *R. A. L.* [5] **22** I, 625; *G.* **43** II, 541).

Zimtaldehyd-[2-chlor-phenylhydrazon] $C_{15}H_{13}N_2Cl = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot N:CH \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$. Schwefelgelbe Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol). F: 99° (GRAZIANI, *R. A. L.* [5] **22** I, 625; *G.* **43** II, 540).

Salicylaldehyd-[2-chlor-phenylhydrazon] $C_{13}H_{11}ON_2Cl = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$ *(S. 423)*. Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 123° (GRAZIANI, *R. A. L.* [5] **22** I, 625; *G.* **43** II, 541).

---

[1]) Die vom Original abweichende Formulierung ergibt sich aus der Analogie mit 1-Nitroso-1-phenyl-semicarbazid und dessen Derivaten *(Hptw., S. 418)*.

Anisaldehyd-[2-chlor-phenylhydrazon] $C_{14}H_{13}ON_2Cl = C_6H_4Cl\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. Krystallinisches Pulver (aus Alkohol). F: 67° (GRAZIANI, *R. A. L.* [5] **22** I, 624; *G.* **43** II, 540).

Glyoxylsäure-[2-chlor-phenylhydrazon] $C_8H_7O_2N_2Cl = C_6H_4Cl\cdot NH\cdot N:CH\cdot CO_2H$. Existiert in zwei stereoisomeren Formen (BUSCH, ACHTERFELDT, SEUFERT, *J. pr.* [2] **92**, 2).

a) Höherschmelzende Form. *B.* Neben der niedrigerschmelzenden Form beim Umsetzen von Dichloressigsäure mit 2-Chlor-phenylhydrazin in verd. Alkohol bei Gegenwart von Alkalicarbonat (B., A., S., *J. pr.* [2] **92**, 4, 19). — Gelbliche Nadeln. F: 153—154° (Zers.). Sehr schwer löslich in Benzol und Chloroform, leicht in siedendem Alkohol.

b) Niedrigerschmelzende Form *(S. 423)*. *B.* Entsteht ausschließlich beim Umsetzen von Dichloressigsäure mit 2-Chlor-phenylhydrazin in Gegenwart von überschüssiger Kalilauge (BUSCH, ACHTERFELDT, SEUFERT, *J. pr.* [2] **92**, 4, 19). — F: 142—143° (Zers.). 1 Tl. löst sich in 50 Tln. siedendem Benzol.

3-Chlor-phenylhydrazin $C_6H_7N_2Cl = C_6H_4Cl\cdot NH\cdot NH_2$ *(S. 424)*. Geschwindigkeit der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure bei 100°: FRANZEN, *J. pr.* [2] **97**, 76. — $C_6H_7N_2Cl + HCl$. Nadeln. Beginnt bei 225° sich zu bräunen und schmilzt bei 229° unter Zersetzung (GRAZIANI, *R. A. L.* [5] **22** I, 625; *G.* **43** II, 541).

Benzaldehyd-[3-chlor-phenylhydrazon] $C_{13}H_{11}N_2Cl = C_6H_4Cl\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_5$ *(S. 424)*. Färbt sich am Sonnenlicht schwach rosa (GRAZIANI, *R. A. L.* [5] **22** I, 626; *G.* **43** II, 541).

p-Toluylaldehyd-[3-chlor-phenylhydrazon] $C_{14}H_{13}N_2Cl = C_6H_4Cl\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. Krystallpulver (aus Alkohol). F: 112° (GRAZIANI, *R. A. L.* [5] **22** I, 627; *G.* **43** II, 543). — Färbt sich am Sonnenlicht rosa, entfärbt sich im Dunkeln oder schneller bei 80—85°.

4-Isopropyl-benzaldehyd-[3-chlor-phenylhydrazon], Cuminol-[3-chlor-phenylhydrazon] $C_{16}H_{17}N_2Cl = C_6H_4Cl\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot CH(CH_3)_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 131° (GRAZIANI, *R. A. L.* [5] **22** I, 626; *G.* **43** II, 542). — Färbt sich am Sonnenlicht stark rot, entfärbt sich im Dunkeln oder bei 95—100°.

Zimtaldehyd-[3-chlor-phenylhydrazon] $C_{15}H_{13}N_2Cl = C_6H_4Cl\cdot NH\cdot N:CH\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$. Gelbes krystallinisches Pulver (aus Alkohol). F: 120° (GRAZIANI, *R. A. L.* [5] **22** I, 626; *G.* **43** II, 542). Färbt sich am Sonnenlicht braun, entfärbt sich im Dunkeln oder schneller bei 80—85°.

Salicylaldehyd-[3-chlor-phenylhydrazon] $C_{13}H_{11}ON_2Cl = C_6H_4Cl\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$ *(S. 424)*. Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 165° (GRAZIANI, *R. A. L.* [5] **22** I, 627; *G.* **43** II, 543). Wird am Sonnenlicht etwas dunkler.

Anisaldehyd-[3-chlor-phenylhydrazon] $C_{14}H_{13}ON_2Cl = C_6H_4Cl\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: 135° (GRAZIANI, *R. A. L.* [5] **22** I, 626; *G.* **43** II, 542). Färbt sich am Sonnenlicht rot, entfärbt sich im Dunkeln und bei 100—105°.

4-Chlor-phenylhydrazin $C_6H_7N_2Cl = C_6H_4Cl\cdot NH\cdot NH_2$ *(S. 425)*. Nadeln (aus Äther). F: 90° (GRAZIANI, *R. A. L.* [5] **22** I, 627; *G.* **43** II, 543). — Geschwindigkeit der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure bei 100°: FRANZEN, *J. pr.* [2] **97**, 77. — Hydrochlorid. Nadeln (aus Alkohol). F: 225—230° (Zers.) (G.).

N-Methyl-N-[4-chlor-phenyl]-hydrazin $C_7H_9N_2Cl = C_6H_4Cl\cdot N(CH_3)\cdot NH_2$. *B.* Aus Anthrachinon-mono-[N-methyl-4-chlor-phenylhydrazon] durch Einw. von konz. Schwefelsäure (CHARRIER, *G.* **46** I, 367). — Unbeständig. — Hydrochlorid. Krystalle (aus Äther).

Benzaldehyd-[4-chlor-phenylhydrazon] $C_{13}H_{11}N_2Cl = C_6H_4Cl\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_5$ *(S. 426)*. Nadeln (aus Alkohol). F: 132° (GRAZIANI, *R. A. L.* [5] **22** I, 627; *G.* **43** II, 543). Färbt sich am Sonnenlicht rosa, entfärbt sich im Dunkeln oder schneller bei 65—70°. — Gibt in Benzol-Lösung beim Behandeln mit Sauerstoff das Peroxyd (s. u.) (BUSCH, DIETZ, *B.* **47**, 3287).

Peroxyd des Benzaldehyd-[4-chlor-phenylhydrazons] $C_{13}H_{11}O_2N_2Cl = C_6H_4Cl\cdot NH\cdot N\overset{}{\underset{O_2}{<\!\!-\!\!>}}CH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzaldehyd-[4-chlor-phenylhydrazon] durch Einw. von Sauerstoff in Benzol-Lösung (BUSCH, DIETZ, *B.* **47**, 3287). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). Zersetzt sich bei 104—105°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Petroläther.

p-Toluylaldehyd-[4-chlor-phenylhydrazon] $C_{14}H_{13}N_2Cl = C_6H_4Cl\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. Gelbliche Nadeln (aus Alkohol) (GRAZIANI, *R. A. L.* [5] **22** I, 629; *G.* **43** II, 544). Färbt sich am Sonnenlicht rötlich.

4-Isopropyl-benzaldehyd-[4-chlor-phenylhydrazon], Cuminol-[4-chlor-phenylhydrazon] $C_{16}H_{17}N_2Cl = C_6H_4Cl\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot CH(CH_3)_2$. Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 131° (GRAZIANI, *R. A. L.* [5] **22** I, 628; *G.* **43** II, 544). Färbt sich am Sonnenlicht sofort rot, entfärbt sich im Dunkeln oder schneller bei ca. 90°.

Zimtaldehyd-[4-chlor-phenylhydrazon] $C_{15}H_{13}N_2Cl = C_6H_4Cl\cdot NH\cdot N:CH\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$. Gelbgrüne Nadeln (aus Alkohol). F: 136° (GRAZIANI, *R. A. L.* [5] **22** I, 628; *G.* **43** II, 544). Färbt sich am Sonnenlicht grünbraun, entfärbt sich im Dunkeln oder schneller bei 90° bis 95°.

Anthrachinon - mono - [4 - chlor - phenylhydrazon] $C_{20}H_{13}ON_2Cl = C_6H_4Cl\cdot NH\cdot N:C<{C_6H_4 \atop C_6H_4}>CO$. *B.* Aus Anthranol und 4-Chlor-benzoldiazoniumchlorid in alkal. Lösung (OMARINI, *G.* **45** II, 310). — Gelbe Nadeln (aus Toluol). F: 201—202°. Schwer löslich in Alkohol und Äther, leicht in Chloroform, Benzol und Toluol.

Anthrachinon - mono - [N - methyl - 4 - chlor - phenylhydrazon] $C_{21}H_{15}ON_2Cl = C_6H_4Cl\cdot N(CH_3)\cdot N:C<{C_6H_4 \atop C_6H_4}>CO$. *B.* Aus Anthrachinon-mono-[4-chlor-phenylhydrazon] und Dimethylsulfat in alkal. Lösung (OMARINI, *G.* **45** II, 310). — Rote Blättchen mit grünem Oberflächenglanz (aus Alkohol). F: 203°; ziemlich leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln (O.). — Wird durch Einw. von konz. Schwefelsäure in Anthrachinon und N-Methyl-N-[4-chlor-phenyl]-hydrazin gespalten (CHARRIER, *G.* **46** I, 367). — Löslich in konz. Schwefelsäure mit blaugrüner Farbe, die bald in Gelb übergeht (O.).

Salicylaldehyd - [4 - chlor - phenylhydrazon] $C_{13}H_{11}ON_2Cl = C_6H_4Cl\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$ *(S. 427)*. F: 173° (GRAZIANI, *R. A. L.* [5] **22** I, 628; *G.* **43** II, 545).

Anisaldehyd-[4-chlor-phenylhydrazon] $C_{14}H_{13}ON_2Cl = C_6H_4Cl\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. Blättchen. F: 150° (GRAZIANI, *R. A. L.* [5] **22** I, 628; *G.* **43** II, 544).

Vanillin-[4-chlor-phenylhydrazon] $C_{14}H_{13}O_2N_2Cl = C_6H_4Cl\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_3(OH)\cdot O\cdot CH_3$. Gelbliche Nadeln. F: 135° (GRAZIANI, *R. A. L.* [5] **22** I, 629; *G.* **43** II, 545).

[4-Chlor-phenylhydrazono]-chloressigsäureäthylester, Oxalsäure-äthylester-[chlorid-(4-chlor-phenylhydrazon)] $C_{10}H_{10}O_2N_2Cl_2 = C_6H_4Cl\cdot NH\cdot N:CCl\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 428)*. *B.* Aus Benzolazoacetessigester (S. 90) durch Einleiten von Chlor in die heiße alkoholische Lösung oder besser bei der Einw. von 1 Tl. Sulfurylchlorid in Eisessig bei 5—10° (BÜLOW, NEBER, *B.* **45**, 3743). — Nadeln (aus Eisessig). F: 150°. Leicht löslich in Chloroform, siedendem Benzol und Essigester, schwerer in Äther; sehr leicht löslich in Pyridin. — Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und alkoh. Salzsäure 4-Chlor-anilin. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit grüngelber Farbe. — Erzeugt Rötung und Juckreiz auf der Haut.

Amino-[4-chlor-phenylhydrazono]-essigsäureäthylester, Oxalsäure-äthylester-[amid-(4-chlor-phenylhydrazon)] bezw. **Imino-[4-chlor-phenylhydrazino]-essigsäureäthylester** $C_{10}H_{12}O_2N_3Cl = C_6H_4Cl\cdot NH\cdot N:C(NH_2)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. $C_6H_4Cl\cdot NH\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus der vorhergehenden Verbindung durch Einw. von alkoh. Ammoniak (BÜLOW, NEBER, *B.* **46**, 2039). — Nadeln (aus 50%igem Alkohol). F: 158°. Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, sehr leicht in Pyridin. Leicht löslich in verd. Salzsäure und in Eisessig; die Lösung in konz. Schwefelsäure ist fast farblos. — Die salzsaure Lösung reduziert in der Hitze Goldchlorid-Lösung und ammoniakalische Silberchlorid-Lösung.

2.4-Dichlor-phenylhydrazin $C_6H_6N_2Cl_2 = C_6H_3Cl_2\cdot NH\cdot NH_2$. *B.* Durch Reduktion von 2.4-Dichlor-benzoldiazoniumchlorid mit Zinnchlorür und Salzsäure (CHATTAWAY, PEARCE, *Soc.* **107**, 33; BÜLOW, *B.* **51**, 406; BORSCHE, BAHR, *A.* **402**, 89 Anm.). Neben anderen Produkten beim Kochen von o-Toluidino-[2.4-dichlor-phenylhydrazono]-essigsäureäthylester (S. 110) mit 14,4%iger Salzsäure (BÜ., HUSS, *B.* **51**, 40). — Nadeln (aus Wasser, verd. Alkohol, Äther oder Petroläther). F: 94° (CH., P.), 90° (BÜ., H.; BO., BA.). Leicht löslich in Äther und Petroläther (CH., P.). — Zerfällt beim Erhitzen in 2.4-Dichlor-anilin, 1.3-Dichlor-benzol, Ammoniak und Stickstoff (CH., P.). Wird durch FEHLINGsche Lösung oder Alkalichromat-Lösung unter Bildung von 1.3-Dichlor-benzol oxydiert (CH., P.; vgl. BÜ., H.). — $C_6H_6N_2Cl_2 + HCl$. Tafeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei ca. 210° (CH., P.). Verharzt beim Aufbewahren (BÜ., H.). Leicht löslich in Wasser (BÜ., H.).

N - Phenyl - N' - [2.4 - dichlor - phenyl] - hydrazin, 2.4 - Dichlor - hydrazobenzol $C_{12}H_{10}N_2Cl_2 = C_6H_3Cl_2\cdot NH\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Reduktion von 2.4-Dichlor-azobenzol mit Zinkstaub in alkoh. ammoniakalischer Lösung in einer Kohlendioxyd-Atmosphäre (STIEGLITZ, GRAHAM, *Am. Soc.* **38**, 1749). — Platten. F: 74,5°. — Oxydiert sich an der Luft sehr schnell. Kinetik der thermischen Zersetzung in alkoh. Lösung bei 145° (Bildung von 2.4-Dichlor-azobenzol): ST., G.

Aceton-[2.4-dichlor-phenylhydrazon] $C_9H_{10}N_2Cl_2 = C_6H_3Cl_2\cdot NH\cdot N:C(CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von 2.4-Dichlor-phenylhydrazin mit Aceton (BÜLOW, *B.* **51**, 416). — Krystalle. F: 42°. Kp_{100}: ca. 200°. Leicht löslich in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. — Zersetzt sich an der Luft und am Licht. Wird durch Chlor gespalten. Gibt mit Zinkchlorid bei 190° 5.7-Dichlor-2-methyl-indol (Syst. No. 3070). — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe.

Benzaldehyd-[2.4-dichlor-phenylhydrazon] $C_{13}H_{10}N_2Cl_2 = C_6H_3Cl_2\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzaldehyd und 2.4-Dichlor-phenylhydrazin in Alkohol (CHATTAWAY, PEARCE, *Soc.* **107**, 34; BORSCHE, BAHR, *A.* **402**, 89 Anm.). — Tafeln (aus Alkohol). F: 107° (CH., P.), 105° (BO., BA.).

2-Chlor-benzaldehyd-[2.4-dichlor-phenylhydrazon] $C_{13}H_9N_2Cl_3 = C_6H_3Cl_2\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_4Cl$. *B.* Aus 2-Chlor-benzaldehyd und 2.4-Dichlor-phenylhydrazin in siedendem Alkohol (BÜLOW, *B.* **51**, 406). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 168—169°. Leicht löslich in Chloroform, Essigester und Benzol, schwer in Alkohol und Eisessig. — Gibt beim Einleiten von Chlor in die absolut-alkoholische Lösung 2.4-Dichlor-benzoldiazoniumchlorid und eine Verbindung, die sich aus Alkohol in Krystallen abscheidet und bei 82—86° schmilzt. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe.

3-Nitro-benzaldehyd-[2.4-dichlor-phenylhydrazon] $C_{13}H_9O_2N_3Cl_2 = C_6H_3Cl_2\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Aus 2.4-Dichlor-phenylhydrazin und 3-Nitro-benzaldehyd in siedendem Alkohol (BÜLOW, *B.* **51**, 407). — Gelbe Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 207°. Sehr leicht löslich in Pyridin, leicht mit gelber Farbe in Benzol und Chloroform, löslich in Aceton, schwer löslich in Alkohol und Eisessig. — Beim Einleiten von Chlor in die absolut-alkoholische Lösung unter Kühlung entstehen 2.4-Dichlor-benzoldiazoniumchlorid und eine Verbindung, die aus Alkohol in grünlichgelben, bei 146—147° schmelzenden Nadeln krystallisiert. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit orangegelber Farbe, die beim Erwärmen verschwindet.

Zimtaldehyd-[2.4-dichlor-phenylhydrazon] $C_{15}H_{12}N_2Cl_2 = C_6H_3Cl_2\cdot NH\cdot N:CH\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Zimtaldehyd und 2.4-Dichlor-phenylhydrazin in Alkohol (CHATTAWAY, PEARCE, *Soc.* **107**, 34). — Gelbliche Tafeln (aus Eisessig). F: 163°. Schwer löslich in siedendem Alkohol.

Benzil-bis-[2.4-dichlor-phenylhydrazon] $C_{26}H_{18}N_4Cl_4 = C_6H_3Cl_2\cdot NH\cdot N:C(C_6H_5)\cdot C(C_6H_5):N\cdot NH\cdot C_6H_3Cl_2$. Zur Konstitution vgl. BÜLOW, *B.* **51**, 402. — *B.* Aus 2.4-Dichlor-phenylhydrazin und Benzil in siedendem Eisessig (BÜLOW, *B.* **51**, 411). — Blaßgelbe Nadeln (aus Benzol + Alkohol). F: 217°. Sehr leicht löslich in heißem Pyridin, Benzol und Chloroform, löslich in Äther, Alkohol und kaltem Eisessig, schwer löslich in Ligroin. — Wird in alkoh. Lösung von Chlor nicht angegriffen.

Salicylaldehyd-[2.4-dichlor-phenylhydrazon] $C_{13}H_{10}ON_2Cl_2 = C_6H_3Cl_2\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Aus 2.4-Dichlor-phenylhydrazin und Salicylaldehyd in Alkohol (BÜLOW, *B.* **51**, 409). — Nadeln (aus Alkohol). F: 148°. Leicht löslich in Pyridin, Benzol, Essigester und Chloroform, löslich in Alkohol, Aceton und Eisessig, schwer löslich in Ligroin. — Wird durch Chlor in alkoh. Lösung unter Bildung von 2.4-Dichlor-benzoldiazoniumchlorid und anderen Produkten gespalten. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit grünlichgelber Farbe.

Vanillin-[2.4-dichlor-phenylhydrazon] $C_{14}H_{12}O_2N_2Cl_2 = C_6H_3Cl_2\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_3(OH)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 2.4-Dichlor-phenylhydrazin und Vanillin in siedendem Alkohol (BÜLOW, *B.* **51**, 410). — Blaßgelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 135°. Sehr leicht löslich in Pyridin, leicht in Chloroform, Aceton und Benzol, ziemlich leicht in Äther, löslich in Alkohol und Eisessig, schwer löslich in Ligroin. — Gibt in Alkohol mit Chlor 2.4-Dichlor-benzoldiazoniumchlorid und andere Produkte. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit grüngelber Farbe.

Ameisensäure-o-tolylimid-[2.4-dichlor-phenylhydrazid], N-[o-Tolyliminomethyl]-N'-[2.4-dichlor-phenyl]-hydrazin bezw. N'-[o-Toluidino-methylen]-N-[2.4-dichlor-phenyl]-hydrazin $C_{14}H_{13}N_3Cl_2 = C_6H_3Cl_2\cdot NH\cdot NH\cdot CH:N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ bezw. $C_6H_3Cl_2\cdot NH\cdot N:CH\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus o-Toluidino-[2.4-dichlor-phenylhydrazono]-essigsäure (S. 110) durch Erhitzen im Vakuum bis zum Schmelzen (BÜLOW, HUSS, *B.* **51**, 37). — Nadeln (aus siedendem Alkohol). F: 91°. Sehr leicht löslich in Pyridin, Chloroform und Benzol, leicht in Äther, Eisessig und Alkohol, schwer in Ligroin. Löst sich (anscheinend unter Zersetzung) in konz. Schwefelsäure. — Zersetzt sich an der Luft unter Rötung und Verharzung.

β-Acetyl-2.4-dichlor-phenylhydrazin $C_8H_8ON_2Cl_2 = C_6H_3Cl_2\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 2.4-Dichlor-phenylhydrazin und Acetanhydrid (CHATTAWAY, PEARCE, *Soc.* **107**, 33). — Prismen (aus Alkohol). F: 157°.

β-Propionyl-2.4-dichlor-phenylhydrazin $C_9H_{10}ON_2Cl_2 = C_6H_3Cl_2 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2.4-Dichlor-phenylhydrazin und Propionsäureanhydrid (CHATTAWAY, PEARCE, *Soc.* **107**, 34). — Nadeln (aus Chloroform + Petroläther). F: 102°.

β-Benzoyl-2.4-dichlor-phenylhydrazin $C_{13}H_{10}ON_2Cl_2 = C_6H_3Cl_2 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ *(S. 431). B.* Aus 2.4-Dichlor-phenylhydrazin und Benzoylchlorid in verd. Alkalilauge (CHATTAWAY, PEARCE, *Soc.* **107**, 34). — Farblose Nadeln (aus Alkohol). F: 168°.

[2.4-Dichlor-phenylhydrazono]-chloressigsäureäthylester, Oxalsäure-äthylester-[chlorid-(2.4-dichlor-phenylhydrazon)] $C_{10}H_9O_2N_2Cl_3 = C_6H_3Cl_2 \cdot NH \cdot N{:}CCl \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einleiten von Chlor in eine Lösung von Benzolazoacetessigester (S. 90) in Eisessig oder Chloroform unter Kühlung oder durch Einw. von Sulfurylchlorid in Eisessig (BÜLOW, NEBER, *B.* **45**, 3737) oder am besten durch Chlorieren von Benzolazoacetessigester in Aceton bei ca. 0° (B., N., *B.* **46**, 2040). Aus 2.4-Dichlor-benzolazoacetessigester beim Chlorieren in Eisessig unter Kühlung (B., N., *B.* **45**, 3742). — Nadeln (aus Eisessig). F: 98°. Sehr leicht löslich in Benzol, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff, leicht in Äther, Schwefelkohlenstoff und Essigester, löslich in heißem Eisessig und siedendem Alkohol, schwer löslich in siedendem Petroläther, unlöslich in kaltem Wasser (B., N., *B.* **45**, 3737). — Bei ca. 12-stdg. Einw. von gesättigtem alkoholischem Ammoniak bildet sich Amino-[2.4-dichlor-phenylhydrazono]-essigsäureäthylester, bei längerer Einw. (ca. 48 Stdn.) in der Kälte entsteht Amino-[2.4-dichlor-phenylhydrazono]-essigsäureamid (B., N., *B.* **45**, 3738). Gibt mit Hydrazinhydrat in siedendem Alkohol Hydrazino-[2.4-dichlor-phenylhydrazono]-essigsäurehydrazid (S. 113) (B., N., *B.* **46**, 2032). Liefert bei der Einw. von Kaliumäthylat 1.4-Bis-[2.4-dichlor-phenyl]-1.4-dihydro-1.2.4.5-tetrazin-dicarbonsäure-(3.6)-diäthylester (Syst. No. 4173) (B., N., *B.* **45**, 3738; **49**, 2186; vgl. STOLLÉ, HELWERTH, *B.* **47**, 1135); diese Verbindung entsteht als Nebenprodukt bei der Einw. von Kaliumcyanid in wäßrig-alkoholischer Lösung, neben [2.4-Dichlor-phenylhydrazono]-cyanessigsäureäthylester (S. 115) (B., N., *B.* **49**, 2185). — Erzeugt auf der Haut lebhafte Rötung und Juckreiz (B., N., *B.* **45**, 3736). — Löslich in konz. Schwefelsäure mit grüngelber Farbe (B., N., *B.* **45**, 3737).

Amino-[2.4-dichlor-phenylhydrazono]-essigsäureäthylester, Oxalsäure-äthylester-[amid-(2.4-dichlor-phenylhydrazon)] bezw. **Imino-[2.4-dichlor-phenylhydrazino]-essigsäureäthylester** $C_{10}H_{11}O_2N_3Cl_2 = C_6H_3Cl_2 \cdot NH \cdot N{:}C(NH_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ bezw. $C_6H_3Cl_2 \cdot NH \cdot NH \cdot C({:}NH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus [2.4-Dichlor-phenylhydrazono]-chloressigsäureäthylester durch ca. 12-stdg. Einw. von gesättigtem alkoholischem Ammoniak (BÜLOW, NEBER, *B.* **45**, 3738). — Blätter oder Platten (aus Benzol + Ligroin). F: 99°. Sehr leicht löslich in Benzol, Chloroform, Essigester und Schwefelkohlenstoff, leicht in Alkohol, Äther und Eisessig. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelblicher Farbe.

Methylamino-[2.4-dichlor-phenylhydrazono]-essigsäureäthylester, Oxalsäure-äthylester-[methylamid-(2.4-dichlor-phenylhydrazon)] $C_{11}H_{13}O_2N_3Cl_2 = C_6H_3Cl_2 \cdot NH \cdot N{:}C(NH \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus [2.4-Dichlor-phenylhydrazono]-chloressigsäureäthylester durch Einw. von Methylamin in verd. Alkohol (BÜLOW, HUSS, *B.* **50**, 1482). — Orangegelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 90°. Sehr leicht löslich in Äther, Benzol und Chloroform, schwerer löslich in Alkohol, Eisessig und Petroläther. — Gibt beim Kochen mit verd. Salzsäure ein in Wasser leicht lösliches Salz. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe. Die verdünnt-schwefelsaure Lösung trübt sich auf Zusatz von Natriumnitrit und färbt sich mit Eisenchlorid graugelb, mit Kaliumdichromat schmutzig braun.

Äthylamino-[2.4-dichlor-phenylhydrazono]-essigsäureäthylester, Oxalsäure-äthylester-[äthylamid-(2.4-dichlor-phenylhydrazon)] $C_{12}H_{15}O_2N_3Cl_2 = C_6H_3Cl_2 \cdot NH \cdot N{:}C(NH \cdot C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Analog der vorhergehenden Verbindung (BÜLOW, HUSS, *B.* **50**, 1483). — Krystalle (aus Alkohol). F: 95°. Leicht löslich in Äther, Benzol und Chloroform, schwerer löslich in Alkohol und Petroläther, sehr schwer in siedendem Wasser. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe. Die verdünnt-schwefelsaure Lösung trübt sich auf Zusatz von Natriumnitrit.

Propylamino-[2.4-dichlor-phenylhydrazono]-essigsäureäthylester, Oxalsäure-äthylester-[propylamid-(2.4-dichlor-phenylhydrazon)] $C_{13}H_{17}O_2N_3Cl_2 = C_6H_3Cl_2 \cdot NH \cdot N{:}C(NH \cdot CH_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Analog der vorhergehenden Verbindung (BÜLOW, HUSS, *B.* **50**, 1484). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 102°. Läßt sich unter vermindertem Druck unverändert destillieren. Sehr leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwerer löslich in Äther und Alkohol, sehr schwer in siedendem Ligroin. — Beim Einleiten von Chlor in die alkoh. Lösung bildet sich 2.4-Dichlor-benzoldiazoniumchlorid. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe. Gibt in schwefelsaurer oder salzsaurer Lösung mit Natriumnitrit eine milchige Trübung.

Butylamino-[2.4-dichlor-phenylhydrazono]-essigsäureäthylester, Oxalsäure-äthylester-[butylamid-(2.4-dichlor-phenylhydrazon)] $C_{14}H_{19}O_2N_3Cl_2 = C_6H_3Cl_2 \cdot NH \cdot N{:}C(NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Analog der vorhergehenden Verbindung (BÜLOW,

Huss, *B.* **50**, 1486). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 89°. Sehr leicht löslich in Pyridin, Benzol, Chloroform und siedendem Eisessig, schwerer löslich in siedendem Alkohol. — Wird durch konz. Salpetersäure zersetzt.

Isobutylamino-[2.4-dichlor-phenylhydrazono]-essigsäureäthylester, Oxalsäure-äthylester-[isobutylamid-(2.4-dichlor-phenylhydrazon)] $C_{14}H_{19}O_2N_3Cl_2 = C_6H_3Cl_2\cdot NH\cdot N:C[NH\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2]\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Analog der vorhergehenden Verbindung (Bülow, Huss, *B.* **50**, 1486). — Hellgrünlichgelbe Platten (aus Petroläther). F: 68,5°. Sehr leicht löslich in Pyridin, siedendem Benzol, Chloroform und Ligroin, leicht in Alkohol.

Isoamylamino-[2.4-dichlor-phenylhydrazono]-essigsäureäthylester, Oxalsäure-äthylester-[isoamylamid-(2.4-dichlor-phenylhydrazon)] $C_{15}H_{21}O_2N_3Cl_2 = C_6H_3Cl_2\cdot NH\cdot N:C(NH\cdot C_5H_{11})\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Analog der vorhergehenden Verbindung (Bülow, Huss, *B.* **50**, 1487). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 65,5°. Sehr leicht löslich in siedendem Äther, Benzol, Chloroform und Petroläther, schwerer in Alkohol und Eisessig. — Gibt mit konz. Salpetersäure ein braunes Öl, aus dem eine krystallinische Substanz isoliert wurde. — Entfärbt Permanganat in wäßr. Aceton. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe. — Hydrochlorid. Schwer löslich. — Chloroplatinat. Graugelbe Nadeln.

α-Camphylamino-[2.4-dichlor-phenylhydrazono]-essigsäureäthylester, Oxalsäure-äthylester-[α-camphylamid-(2.4-dichlor-phenylhydrazon)] $C_{20}H_{27}O_2N_3Cl_2 = C_6H_3Cl_2\cdot NH\cdot N:C(NH\cdot C_{10}H_{17})\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Analog der vorhergehenden Verbindung (Bülow, Huss, *B.* **50**, 1496). — Schwach bräunlichgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 111—111,5°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, schwerer in Äther und Alkohol, schwer in kaltem Ligroin.

Anilino-[2.4-dichlor-phenylhydrazono]-essigsäureäthylester, Oxalsäure-äthylester-[anilid-(2.4-dichlor-phenylhydrazon)] $C_{16}H_{15}O_2N_3Cl_2 = C_6H_3Cl_2\cdot NH\cdot N:C(NH\cdot C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Analog der vorhergehenden Verbindung (Bülow, Huss, *B.* **50**, 1489). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 90°. Sehr leicht löslich in Benzol, Chloroform und siedendem Äther, löslich in Alkohol und Eisessig, schwer löslich in siedendem Ligroin. — Gibt mit Natriumnitrit in Essigsäure unter Gasentwicklung eine violettbraune Färbung; diese Reaktion kann zum Nachweis geringer Mengen salpetriger Säure verwendet werden. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe.

o-Toluidino-[2.4-dichlor-phenylhydrazono]-essigsäure, Oxalsäure-[o-toluidid-(2.4-dichlor-phenylhydrazon)] $C_{15}H_{13}O_2N_3Cl_2 = C_6H_3Cl_2\cdot NH\cdot N:C(NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen des Äthylesters (s. u.) mit 20%iger Kalilauge auf 95° (Bülow, Huss, *B.* **51**, 36). — Citronengelber Niederschlag (aus Benzol + Ligroin). F: 98°. Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln, schwer in Ligroin mit goldgelber Farbe. — Zersetzt sich auch in Lösung beim Aufbewahren an der Luft. Gibt beim Erhitzen im Vakuum bis zum Schmelzpunkt N'-[o-Toluidino-methylen]-N-[2.4-dichlor-phenyl]-hydrazin (S. 108).

o-Toluidino-[2.4-dichlor-phenylhydrazono]-essigsäureäthylester, Oxalsäure-äthylester-[o-toluidid-(2.4-dichlor-phenylhydrazon)] $C_{17}H_{17}O_2N_3Cl_2 = C_6H_3Cl_2\cdot NH\cdot N:C(NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus [2.4-Dichlor-phenylhydrazono]-chloressigsäureäthylester und o-Toluidin bei 200° (Bülow, Huss, *B.* **50**, 1492). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 130°. — Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure 2.4-Dichlor-anilin und o-Toluidin (B., H., *B.* **51**, 39). Beim Kochen mit 14%iger Salzsäure erhält man 2.4-Dichlor-phenylhydrazin, o-Toluidin und Oxalsäure (B., H., *B.* **51**, 40).

Monoacetyl-Derivat $C_{19}H_{19}O_3N_3Cl_2 = C_{17}H_{16}O_2N_3Cl_2(CO\cdot CH_3)$. *B.* Beim Kochen der vorangehenden Verbindung mit Acetanhydrid (Bülow, Huss, *B.* **51**, 35). — Platten (aus Alkohol). F: 115°. Sehr leicht löslich in Pyridin, leicht in Chloroform und Benzol, löslich in Eisessig, Alkohol und Äther, schwer löslich in Ligroin. — Läßt sich durch Einleiten von chlorwasserstoffhaltigem Chlor in die absolut-alkoholische Suspension unter Bildung eines schwach gefärbten Diazoniumsalzes spalten. — Die fast farblose Lösung in konz. Schwefelsäure färbt sich auf Zusatz von Wasserstoffperoxyd oder Salpetersäure gelbbraun.

p-Toluidino-[2.4-dichlor-phenylhydrazono]-essigsäureäthylester, Oxalsäure-äthylester-[p-toluidid-(2.4-dichlor-phenylhydrazon)] $C_{17}H_{17}O_2N_3Cl_2 = C_6H_3Cl_2\cdot NH\cdot N:C(NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus [2.4-Dichlor-phenylhydrazono]-chloressigsäureäthylester und p-Toluidin bei 205° (Bülow, Huss, *B.* **50**, 1493). — F: 130°. — Gibt bei der Einw. von Chlor in Alkohol bei niedriger Temperatur 2.4-Dichlor-benzoldiazoniumchlorid; in essigsaurer Lösung erfolgt Zersetzung.

Benzylamino-[2.4-dichlor-phenylhydrazono]-essigsäureäthylester, Oxalsäure-äthylester-[benzylamid-(2.4-dichlor-phenylhydrazon)] $C_{17}H_{17}O_2N_3Cl_2 = C_6H_3Cl_2\cdot NH\cdot N:C(NH\cdot CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Analog der vorhergehenden Verbindung (Bülow, Huss, *B.* **50**, 1488). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 89°.

α-Naphthylamino-[2.4-dichlor-phenylhydrazono]-essigsäureäthylester, Oxalsäure-äthylester-[α-naphthylamid-(2.4-dichlor-phenylhydrazon)] $C_{20}H_{17}O_2N_3Cl_2 = C_6H_3Cl_2\cdot NH\cdot N:C(NH\cdot C_{10}H_7)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Analog der vorhergehenden Verbindung (BÜLOW, HUSS, *B.* **50**, 1494). — Schwach graugrüne Plättchen (aus Alkohol). F: 130°. Leicht löslich in Chloroform, ziemlich leicht in Benzol und siedendem Eisessig, schwer in warmem Alkohol und Ligroin. — Leicht oxydierbar. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe.

β-Naphthylamino-[2.4-dichlor-phenylhydrazono]-essigsäureäthylester, Oxalsäure-äthylester-[β-naphthylamid-(2.4-dichlor-phenylhydrazon)] $C_{20}H_{17}O_2N_3Cl_2 = C_6H_3Cl_2\cdot NH\cdot N:C(NH\cdot C_{10}H_7)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Analog der vorhergehenden Verbindung (BÜLOW, HUSS, *B.* **50**, 1494). — Orangefarbene Nadeln (aus Alkohol). F: 161°. Schwer löslich in Alkohol. — Wird durch Chlor in alkoh. Suspension unter Bildung eines Diazoniumsalzes zersetzt. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit graubrauner Farbe.

p-Anisidino-[2.4-dichlor-phenylhydrazono]-essigsäureäthylester, Oxalsäure-äthylester-[p-anisidid-(2.4-dichlor-phenylhydrazon)] $C_{17}H_{17}O_3N_3Cl_2 = C_6H_3Cl_2\cdot NH\cdot N:C(NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Analog der vorhergehenden Verbindung (BÜLOW, HUSS, *B.* **50**, 1490). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol oder aus Chloroform + Petroläther). F: 158°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, löslich in siedendem Eisessig, schwerer in Alkohol, schwer in Äther, sehr schwer in Ligroin. — Färbt sich mit Natriumnitrit in essigsaurer Lösung braunviolett.

p-Phenetidino-[2.4-dichlor-phenylhydrazono]-essigsäureäthylester, Oxalsäure-äthylester-[p-phenetidid-(2.4-dichlor-phenylhydrazon)] $C_{18}H_{19}O_3N_3Cl_2 = C_6H_3Cl_2\cdot NH\cdot N:C(NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Analog der vorhergehenden Verbindung (BÜLOW, HUSS, *B.* **50**, 1491). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). F: 163°. — Gibt mit Chlor in Alkohol unter Kühlung 2.4-Dichlor-benzoldiazoniumchlorid. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure färbt sich mit Wasserstoffperoxyd braun.

Acetamino-[2.4-dichlor-phenylhydrazono]-essigsäureäthylester, Oxalsäure-äthylester-[acetylamid-(2.4-dichlor-phenylhydrazon)] $C_{12}H_{13}O_3N_3Cl_2 = C_6H_3Cl_2\cdot NH\cdot N:C(NH\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Amino-[2.4-dichlor-phenylhydrazono]-essigsäureäthylester und Acetanhydrid (BÜLOW, NEBER, *B.* **46**, 2037). — Nadeln (aus Alkohol oder wäßr. Pyridin). F: 153°. Sehr leicht löslich in Pyridin, leicht in Essigester und siedendem Äther, löslich in Benzol. — Liefert mit Hydrazinhydrat die Verbindung $C_{10}H_9ON_5Cl_2$ (s. u.). — Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelblicher Farbe.

Verbindung $C_{10}H_9ON_5Cl_2$ = $\begin{matrix} C_6H_3Cl_2\cdot NH\cdot N:C\cdot N:C\cdot CH_3 \\ CO-N\cdot NH_2 \end{matrix}$ oder $\begin{matrix} C_6H_3Cl_2\cdot N\cdot N:C\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2 \\ CH_3\cdot C=\!=N \end{matrix}$ (?). *B.* Beim Kochen von Acetamino-[2.4-dichlor-phenylhydrazono]-essigsäureäthylester (s. o.) mit alkoh. Hydrazinhydrat-Lösung (BÜLOW, NEBER, *B.* **46**, 2037). — Nadeln (aus Alkohol). F: 205°. Sehr leicht löslich in Pyridin, leicht in Chloroform, schwer in Äther. — Gibt mit Benzaldehyd in siedender alkoholischer Lösung ein krystallinisches Kondensationsprodukt.

[2.4-Dichlor-phenylhydrazono]-chloressigsäureamid, Oxamidsäure-[chlorid-(2.4-dichlor-phenylhydrazon)] $C_8H_6ON_3Cl_3 = C_6H_3Cl_2\cdot NH\cdot N:CCl\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch Einleiten von Chlor in eine Lösung von Benzolazoacetessigester (S. 90) in Eisessig oder besser in heißem Alkohol (BÜLOW, NEBER, *B.* **46**, 2041). — Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 232°. Schwer löslich in Äther, Schwefelkohlenstoff und Benzol, ziemlich schwer in siedendem absolutem Alkohol. — Bei der Einw. von alkoh. Ammoniak erhält man Amino-[2.4-dichlor-phenylhydrazono]-essigsäureamid (s. u.). Reagiert analog mit Hydrazinhydrat in siedendem Alkohol. — Geht in absolut-alkoholischer Suspension auf Zusatz von Kalilauge mit schmutzig grünbrauner Farbe in Lösung; die Lösung nimmt beim Aufbewahren eine bräunlichgelbe Färbung an. — Gibt beim Kochen mit Piperidin in alkoh. Lösung eine in Nadeln krystallisierende Verbindung vom Schmelzpunkt 136—136,5°. Liefert mit Pyridin eine aus Alkohol in fleischfarbenen Nadeln krystallisierende, bei 220—221° schmelzende Verbindung. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelbgrüner Farbe.

Amino-[2.4-dichlor-phenylhydrazono]-essigsäureamid, Oxamid-mono-[2.4-dichlor-phenylhydrazon] $C_8H_8ON_4Cl_2 = C_6H_3Cl_2\cdot NH\cdot N:C(NH_2)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Bei ca. 48-stündiger Einw. von gesättigtem alkoh. Ammoniak auf [2.4-Dichlor-phenylhydrazono]-chloressigsäureäthylester in der Kälte (BÜLOW, NEBER, *B.* **45**, 3739). Bei 12-stdg. Einw. von alkoh. Ammoniak auf [2.4-Dichlor-phenylhydrazono]-chloressigsäureamid bei gewöhnlicher Temperatur (B., N., *B.* **46**, 2042). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 176° (B., N., *B.* **46**, 2042). Sehr leicht löslich in Pyridin, leicht in Essigester, Chloroform und siedendem Benzol, löslich in Äther, schwer löslich in Schwefelkohlenstoff, Ligroin und Tetrachlorkohlenstoff (B., N., *B.* **45**, 3739). — Gibt mit überschüssigem Hydrazinhydrat in siedendem Alkohol

Amino-[2.4-dichlor-phenylhydrazono]-essigsäurehydrazid (B., N., *B.* **46**, 2044). — Löslich in konz. Schwefelsäure mit blaßgelber Farbe (B., N., *B.* **45**, 3739). Die salzsaure Lösung reduziert Goldchlorid-Lösung in der Hitze, ammoniakalische Silbernitrat-Lösung in der Kälte (B., N., *B.* **46**, 2042). — Chloroplatinat. Gelbe Krystalle (B., N., *B.* **46**, 2042).

o-Toluidino-[2.4-dichlor-phenylhydrazono]-essigsäureamid, Oxamidsäure-[o-tolylimid-(2.4-dichlor-phenylhydrazon)] $C_{15}H_{14}ON_4Cl_2 = C_6H_3Cl_2\cdot NH\cdot N:C(NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch Sättigen von o-Toluidino-[2.4-dichlor-phenylhydrazono]-essigsäureäthylester in Alkohol mit Ammoniak (BÜLOW, HUSS, *B.* **51**, 28). Durch Verschmelzen von [2.4-Dichlor-phenylhydrazono]-chloressigsäureamid mit 2,5 Mol o-Toluidin (B., H., *B.* **51**, 29). — Nadeln (aus Alkohol). F: 152°. Sehr leicht löslich in siedendem Eisessig und Essigester, leicht in Benzol, Aceton und Chloroform, sehr schwer in Ligroin. Löslich in kalter konzentrierter Schwefelsäure. — Zersetzt sich beim Erhitzen über den Schmelzpunkt unter Bildung einer in gelben Nadeln krystallisierenden Verbindung. Beim Einleiten von Chlor in eine absolut-alkoholische Suspension unter Kühlung bildet sich unter geringer Stickstoff-Entwicklung 2.4-Dichlor-benzoldiazoniumchlorid. — Gibt mit konz. Salpetersäure in Eisessig eine gelbbraune Färbung. Beim Überschichten der konzentrierten schwefelsauren Lösung, die geringste Mengen salpetriger Säure enthält, mit einer 1%igen alkoh. Lösung bildet sich ein bräunlicher Ring.

Amino-[2.4-dichlor-phenylhydrazono]-essigsäurehydrazid, Oxalsäurehydrazid-[amid-(2.4-dichlor-phenylhydrazon)] $C_8H_9ON_5Cl_2 = C_6H_3Cl_2\cdot NH\cdot N:C(NH_2)\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2$. *B.* Aus Amino-[2.4-dichlor-phenylhydrazono]-essigsäureäthylester und Hydrazinhydrat in siedendem Alkohol (BÜLOW, NEBER, *B.* **46**, 2034). Aus Amino-[2.4-dichlor-phenylhydrazono]-essigsäureamid mit überschüssigem Hydrazinhydrat in siedendem Alkohol (B., N., *B.* **46**, 2044). — Hellbraune Nadeln (aus Alkohol). F: 230° (Zers.). Sehr schwer löslich in Chloroform und Benzol, schwer in siedendem Alkohol, sehr leicht in Pyridin. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit schwach gelblicher Farbe, die auf Zusatz von Eis verschwindet. Reduziert beim Kochen Silbernitrat-Lösung.

o-Toluidino-[2.4-dichlor-phenylhydrazono]-essigsäurehydrazid, Oxalsäurehydrazid-[o-toluidid-(2.4-dichlor-phenylhydrazon)] $C_{15}H_{15}ON_5Cl_2 = C_6H_3Cl_2\cdot NH\cdot N:C(NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2$. *B.* Aus o-Toluidino-[2.4-dichlor-phenylhydrazono]-essigsäureäthylester und Hydrazinhydrat in siedendem Alkohol (BÜLOW, HUSS, *B.* **51**, 30). — Prismen (aus absol. Alkohol). F: 145°. Leicht löslich in Aceton und Chloroform, schwerer in Benzol, Alkohol und Eisessig, sehr schwer in Ligroin. Löslich in verd. Salzsäure. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe.

o-Toluidino-[2.4-dichlor-phenylhydrazono]-essigsäure-isopropylidenhydrazid, Oxalsäure-isopropylidenhydrazid-[o-toluidid-(2.4-dichlor-phenylhydrazon)] $C_{18}H_{19}ON_5Cl_2 = C_6H_3Cl_2\cdot NH\cdot N:C(NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot N:C(CH_3)_2$. *B.* Aus der vorhergehenden Verbindung durch Kochen mit Aceton (BÜLOW, HUSS, *B.* **51**, 31). — Nadeln (aus Alkohol). F: 202°; zersetzt sich bei weiterem Erhitzen. Sehr leicht löslich in warmem Pyridin, leicht in Benzol, Chloroform und siedendem Eisessig, ziemlich schwer in Alkohol, sehr schwer in Ligroin. — Beim Einleiten von Chlor in eine alkoh. Suspension unter Kühlung bilden sich unter Stickstoff-Entwicklung 2.4-Dichlor-benzoldiazoniumchlorid und Ammoniumchlorid. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit blaßgelber Farbe, die auf Zusatz von Wasserstoffperoxyd, Salpetersäure oder Kaliumdichromat in Gelbbraun übergeht. Reduziert beim Kochen Silbernitrat-Lösung und FEHLINGsche Lösung.

Amino-[2.4-dichlor-phenylhydrazono]-essigsäure-benzalhydrazid, Oxalsäure-benzalhydrazid-[amid-(2.4-dichlor-phenylhydrazon)] $C_{15}H_{13}ON_5Cl_2 = C_6H_3Cl_2\cdot NH\cdot N:C(NH_2)\cdot CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Amino-[2.4-dichlor-phenylhydrazono]-essigsäurehydrazid und Benzaldehyd in siedendem Alkohol (BÜLOW, NEBER, *B.* **46**, 2035). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Leicht löslich in Pyridin. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit blaßgelber Farbe.

o-Toluidino-[2.4-dichlor-phenylhydrazono]-essigsäure-benzalhydrazid, Oxalsäure-benzalhydrazid-[o-toluidid-(2.4-dichlor-phenylhydrazon)] $C_{22}H_{19}ON_5Cl_2 = C_6H_3Cl_2\cdot NH\cdot N:C(NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Analog der vorhergehenden Verbindung (BÜLOW, HUSS, *B.* **51**, 32). — Nadeln (aus Alkohol). F: 176°; zersetzt sich bei höherem Erhitzen. Sehr leicht löslich in Pyridin, Chloroform, siedendem Aceton und heißem Benzol, leicht in heißem Eisessig, schwer in Äther und Ligroin. — Beim Einleiten von Chlor in die alkoh. Suspension bildet sich unter Stickstoff-Entwicklung 2.4-Dichlor-benzoldiazoniumchlorid. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist schwach gelblich grün und wird auf Zusatz von konz. Salpetersäure braun.

o-Toluidino-[2.4-dichlor-phenylhydrazono]-essigsäure-[2-chlor-benzalhydrazid], Oxalsäure-[2-chlor-benzalhydrazid-[o-toluidid-(2.4-dichlor-phenylhydrazon)] $C_{22}H_{18}ON_5Cl_3 = C_6H_3Cl_2\cdot NH\cdot N:C(NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_4Cl$. *B.* Analog der

vorhergehenden Verbindung (BÜLOW, HUSS, *B.* 51, 33). — Nadeln (aus Eisessig). F: 198°. Sehr leicht löslich in Pyridin, leicht in Chloroform und Benzol, löslich in siedendem Eisessig, schwer löslich in Alkohol, sehr schwer löslich in Äther und Ligroin. — Gibt in äther. Suspension mit Chlor unter Chlorwasserstoff-Entwicklung ein in Äther unlösliches gelbbraunes Öl. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit blaßgelber Farbe.

o-Toluidino-[2.4-dichlor-phenylhydrazono]-essigsäure-[3-nitro-benzalhydrazid], Oxalsäure-[3-nitro-benzalhydrazid]-[o-toluidid-(2.4-dichlor-phenylhydrazon)] $C_{22}H_{18}O_3N_6Cl_2$ = $C_6H_3Cl_2 \cdot NH \cdot N:C(NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Analog der vorhergehenden Verbindung (BÜLOW, HUSS, *B.* 51, 34). — Schwach goldgelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 229°. Sehr leicht löslich in Pyridin, leicht in Chloroform, löslich in Benzol, sehr schwer löslich in Alkohol und Eisessig.

o-Toluidino-[2.4-dichlor-phenylhydrazono]-essigsäure-salicylalhydrazid, Oxalsäure-salicylalhydrazid-[o-toluidid-(2.4-dichlor-phenylhydrazon)] $C_{22}H_{19}O_2N_5Cl_2$ = $C_6H_3Cl_2 \cdot NH \cdot N:C(NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Analog der vorhergehenden Verbindung (BÜLOW, HUSS, *B.* 51, 33). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 186°. Sehr leicht löslich in Pyridin, leicht in Chloroform und Benzol, löslich in Alkohol und Eisessig, sehr schwer löslich in Äther und Ligroin. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe.

Amino-[2.4-dichlor-phenylhydrazono]-essigsäure-acetylhydrazid, Oxalsäure-acetylhydrazid-[amid-(2.4-dichlor-phenylhydrazon)] $C_{10}H_{11}O_2N_5Cl_2$ = $C_6H_3Cl_2 \cdot NH \cdot N:C(NH_2) \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus Amino-[2.4-dichlor-phenylhydrazono]-essigsäure-hydrazid und Acetanhydrid bei Zimmertemperatur (BÜLOW, NEBER, *B.* 46, 2036). — Krystalle (aus Alkohol). F: 233°. Sehr schwer löslich in Benzol, schwer in Chloroform, sehr leicht in Pyridin. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist fast farblos und trübt sich auf Zusatz eines Tropfens 20%iger Natriumnitrit-Lösung. Reduziert in der Hitze Silbernitrat nur langsam.

Hydrazino-[2.4-dichlor-phenylhydrazono]-essigsäureamid, Oxamidsäure-[hydrazid-(2.4-dichlor-phenylhydrazon)] $C_8H_9ON_5Cl_2$ = $C_6H_3Cl_2 \cdot NH \cdot N:C(NH \cdot NH_2) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus [2.4-Dichlor-phenylhydrazono]-chloressigsäureamid und Hydrazinhydrat in siedendem Alkohol (BÜLOW, NEBER, *B.* 46, 2043). — Nadeln. F: 157°. Ziemlich schwer löslich in Chloroform, leichter in Benzol, sehr leicht in Pyridin und siedendem Essigester; die Lösungen färben sich bei längerem Kochen bräunlich. Zersetzt sich beim Kochen mit Eisessig. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit orangeroter Farbe. Reduziert ammoniakalische Silbernitrat-Lösung.

Benzalhydrazino-[2.4-dichlor-phenylhydrazono]-essigsäureamid, Oxamidsäure-[benzalhydrazid-(2.4-dichlor-phenylhydrazon)] $C_{15}H_{13}ON_5Cl_2$ = $C_6H_3Cl_2 \cdot NH \cdot N:C(NH \cdot N:CH \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus Hydrazino-[2.4-dichlor-phenylhydrazono]-essigsäureamid und Benzaldehyd in siedendem Alkohol (BÜLOW, NEBER, *B.* 46, 2044). — Gelbe Nadeln. F: 205°. Löslich in siedendem Alkohol, Chloroform, Essigester, Benzol und wasserhaltigem Pyridin. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit bräunlichgelber Farbe, die auf Zusatz von Eis verschwindet.

Hydrazino-[2.4-dichlor-phenylhydrazono]-essigsäurehydrazid, Oxalsäure-dihydrazid-mono-[2.4-dichlor-phenylhydrazon] $C_8H_{10}ON_6Cl_2$ = $C_6H_3Cl_2 \cdot NH \cdot N:C(NH \cdot NH_2) \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$. *B.* Aus [2.4-Dichlor-phenylhydrazono]-chloressigsäureäthylester und Hydrazinhydrat in siedendem Alkohol (BÜLOW, NEBER, *B.* 46, 2032). — Blaßgelbe Blättchen (aus wäßr. Pyridin). — Färbt sich bei 155° dunkelbraun und schmilzt bei 160° unter Zersetzung. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, leichter in Aceton, leicht in Pyridin. Löslich in verd. Salzsäure. — Die verdünnte salzsaure Lösung trübt sich auf Zusatz von Natriumnitrit unter Bildung einer zersetzlichen Verbindung. — Löst sich in kalter konzentrierter Schwefelsäure mit orangeroter Farbe, die beim Erwärmen in ein schwaches Schmutziggelb übergeht. Reduziert in der Kälte Silbernitrat.

Benzalhydrazino-[2.4-dichlor-phenylhydrazono]-essigsäure-benzalhydrazid, Oxalsäure-bis-benzalhydrazid-mono-[2.4-dichlor-phenylhydrazon] $C_{22}H_{18}ON_6Cl_2$ = $C_6H_3Cl_2 \cdot NH \cdot N:C(NH \cdot N:CH \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus der vorhergehenenden Verbindung und Benzaldehyd in siedendem Alkohol (BÜLOW, NEBER, *B.* 46, 2034). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 218° (Zers.). Schwer löslich in Alkohol und Benzol, löslich in siedendem Aceton und siedendem Essigester, leicht in heißem Pyridin. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit rotbrauner Farbe.

α-Chlor-α-[2.4-dichlor-phenylhydrazono]-aceton $C_9H_7ON_2Cl_3$ = $C_6H_3Cl_2 \cdot NH \cdot N:CCl \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine Suspension von Benzolazoacetessigsäure (S. 89) in siedendem Alkohol (BÜLOW, NEBER, *B.* 46, 2374). — Nadeln (aus Alkohol). F: 125°. Löslich in Petroläther, siedendem Alkohol und in Eisessig, sehr leicht in Äther,

Benzol, Chloroform und Pyridin. — Liefert beim Behandeln mit alkoh. Ammoniak α-Amino-α-[2.4-dichlor-phenylhydrazono]-aceton. Gibt beim Kochen mit Pyridin eine carminrote, bei 186° schmelzende Verbindung (4-[β-Oxo-α-(2.4-dichlor-phenylhydrazono)-propyl]-pyridin?) (B., N.; vgl. dazu B., SEIDEL, *B.* **57**, 629). — Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe. Reduziert bei längerem Kochen ammoniakalische Silbernitrat-Lösung.

α-Chlor-α-[2.4-dichlor-phenylhydrazono]-aceton-phenylhydrazon $C_{15}H_{13}N_4Cl_3$ = $C_6H_3Cl_2\cdot NH\cdot N:CCl\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus der vorhergehenden Verbindung beim Kochen mit Phenylhydrazin in Alkohol (BÜLOW, NEBER, *B.* **46**, 2376). — Gelbe Nadeln (aus Chloroform). F: 208° (Zers.). Schwer löslich in Ligroin, ziemlich leicht in siedendem Eisessig, leicht in Chloroform, sehr leicht in Pyridin. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit braungelber Farbe.

α-Amino-α-[2.4-dichlor-phenylhydrazono]-aceton $C_9H_9ON_3Cl_2$ = $C_6H_3Cl_2\cdot NH\cdot N:C(NH_2)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus α-Chlor-α-[2.4-dichlor-phenylhydrazono]-aceton und alkoh. Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur (BÜLOW, NEBER, *B.* **46**, 2375). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 193°. Sehr schwer löslich in Ligroin, schwer in Äther, leicht in Chloroform und siedendem Benzol, sehr leicht in siedendem Alkohol, siedendem Eisessig und Pyridin. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelblicher Farbe. Reduziert beim Kochen ammoniakalische Silbernitrat-Lösung.

α-Amino-α-[2.4-dichlor-phenylhydrazono]-aceton-hydrazon $C_9H_{11}N_5Cl_2$ = $C_6H_3Cl_2\cdot NH\cdot N:C(NH_2)\cdot C(:N\cdot NH_2)\cdot CH_3$. *B.* Aus der vorhergehenden Verbindung durch Kochen mit Hydrazinhydrat in Alkohol (BÜLOW, NEBER, *B.* **46**, 2377). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmilzt bei 130° nach vorhergehendem Sintern. Ziemlich schwer löslich in siedendem Ligroin, löslich in Äther, leicht löslich in Chloroform, sehr leicht in Pyridin. Löslich in verd. Salzsäure und in Essigsäure. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit blaßgelber Farbe. — Zersetzt sich am Sonnenlicht unter Gelbfärbung.

α-Amino-α-[2.4-dichlor-phenylhydrazono]-aceton-phenylhydrazon $C_{15}H_{15}N_5Cl_2$ = $C_6H_3Cl_2\cdot NH\cdot N:C(NH_2)\cdot C(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot CH_3$. *B.* Analog der vorhergehenden Verbindung oder aus α-Chlor-α-[2.4-dichlor-phenylhydrazono]-aceton-phenylhydrazon in Chloroform bei 40° durch Einw. von konzentriertem alkoholischem Ammoniak (BÜLOW, NEBER, *B.* **46**, 2375). — Nadeln (aus Alkohol). F: 149° (Zers.). Ziemlich leicht löslich in siedendem Äther, leicht in Chloroform, sehr leicht in Pyridin. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit bordeauxroter Farbe, die beim Schütteln mit Luft oder auf Zusatz von Kaliumdichromat in Violettblau übergeht.

α - Acetamino - α - [2.4 - dichlor - phenylhydrazono] - aceton - acetylhydrazon $C_{13}H_{15}O_2N_5Cl_2$ = $C_6H_3Cl_2\cdot NH\cdot N:C(NH\cdot CO\cdot CH_3)\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH_3$. *B.* Aus α-Amino-α-[2.4-dichlor-phenylhydrazono]-aceton-hydrazon beim Verreiben mit Essigsäureanhydrid (BÜLOW, NEBER, *B.* **46**, 2378). — Nadeln (aus Pyridin + Wasser). F: 217°. Sehr schwer löslich in Äther und Chloroform. Leicht löslich in siedendem Pyridin. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit bräunlichgelber Farbe.

α-Hydrazino-α-[2.4-dichlor-phenylhydrazono]-aceton $C_9H_{10}ON_4Cl_2$ = $C_6H_3Cl_2\cdot NH\cdot N:C(NH\cdot NH_2)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus α-Chlor-α-[2.4-dichlor-phenylhydrazono]-aceton und Hydrazinhydrat in Alkohol bei 35° im Dunkeln (BÜLOW, NEBER, *B.* **46**, 2378). — Hellgelbe Nadeln. F: 131°. Schwer löslich in siedendem Äther, leicht in siedendem Chloroform und Eisessig, sehr leicht in Pyridin. Ist lichtempfindlich. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelbbrauner Farbe, die sich an der Luft vertieft.

α-[β-Acetyl-hydrazino]-α-[2.4-dichlor-phenylhydrazono]-aceton $C_{11}H_{12}O_2N_4Cl_2$ = $C_6H_3Cl_2\cdot NH\cdot N:C(NH\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus der vorhergehenden Verbindung und Essigsäureanhydrid bei 50—60° (BÜLOW, NEBER, *B.* **46**, 2379). — Nadeln (aus Pyridin + Wasser). F: 199° nach vorhergehendem Sintern. Schwer löslich in siedendem Wasser mit gelber Farbe, die beim Erkalten verschwindet. Ziemlich schwer löslich in Äther, leicht in siedendem Alkohol und Eisessig, sehr leicht in Pyridin. — Färbt sich an der Sonne gelb. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe, die durch Oxydationsmittel in Orange übergeht.

β-Oxo-α-[2.4-dichlor-phenylhydrazono]-buttersäureäthylester (2.4-Dichlor-benzolazoacetessigsäure-äthylester) $C_{12}H_{12}O_3N_2Cl_2$ = $C_6H_3Cl_2\cdot NH\cdot N:C(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Acetessigester durch Einw. von diazotiertem 2.4-Dichlor-anilin in wäßrig-alkoholischer Natriumacetat-Lösung (BÜLOW, NEBER, *B.* **45**, 3741). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 127°. Sehr leicht löslich in Benzol, Chloroform und Pyridin, leicht in Essigester, ziemlich leicht in siedendem Äther. — Beim Chlorieren in Eisessig unter Kühlung entsteht [2.4-Dichlor-phenylhydrazono]-chloressigsäureäthylester. Gibt mit Hydrazin in Essigsäure 5-Oxo-4-[2.4-dichlor-phenylhydrazono]-3-methyl-pyrazolin (Syst. No 3588).

Mesoxalsäure - äthylester - nitril - [2.4 - dichlor - phenylhydrazon], [2.4 - Dichlor-phenylhydrazono]-cyanessigsäureäthylester (2.4-Dichlor-benzolazocyanessigsäure-äthylester) $C_{11}H_9O_2N_3Cl_2 = C_6H_3Cl_2 \cdot NH \cdot N:C(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus [2.4-Dichlor-phenylhydrazono]-chloressigsäureäthylester bei der Einw. von Kaliumcyanid in wäßrig-alkoholischer Lösung (BÜLOW, NEBER, *B.* **49**, 2185). Aus der Verbindung $C_{11}H_9O_2N_3Cl_2$ (s. u.) durch Erhitzen über den Schmelzpunkt oder beim Umkrystallisieren aus Alkohol oder Eisessig (B., N., *B.* **49**, 2188). — Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 177°. Leicht löslich in siedendem Pyridin, heißem Benzol und heißem Eisessig, löslich in Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Paraldehyd, ziemlich schwer löslich in Schwefelkohlenstoff und siedendem Alkohol. — Die gelbe Lösung in verd. Kalilauge scheidet beim Übersättigen mit Kalilauge ein in gelben Nadeln krystallisierendes, wenig lösliches Kaliumsalz aus, das mit überschüssiger heißer verdünnter Salzsäure die Verbindung $C_{11}H_9O_2N_3Cl_2$ (s. u.) liefert. Das Kaliumsalz gibt mit Dimethylsulfat die Verbindung $C_{12}H_{11}O_2N_3Cl_2$ (s. u.). — Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe, die beim Erhitzen auf 70° dunkler wird; beim Verdünnen mit Wasser fällt die Verbindung unverändert aus.

Verbindung $C_{11}H_9O_2N_3Cl_2$. Zur Konstitution vgl. BÜLOW, NEBER, *B.* **49**, 2184. — *B.* Aus dem Kaliumsalz des [2.4-Dichlor-phenylhydrazono]-cyanessigsäureäthylesters (s. o.) durch Einw. von überschüssiger heißer verdünnter Salzsäure (B., N., *B.* **49**, 2189). Aus 2.4-Dichlor-benzoldiazoniumchlorid, Cyanessigester und Natriumacetat in wäßrig-alkoholischer Lösung bei 0° (B., N., *B.* **49**, 2187). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 103—103,5°. — Geht beim Erhitzen über den Schmelzpunkt sowie beim Umkrystallisieren aus Alkohol oder besser aus Eisessig in [2.4-Dichlor-phenylhydrazono]-cyanessigsäureäthylester, beim Kochen mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge in dessen Kaliumsalz über.

Verbindung $C_{12}H_{11}O_2N_3Cl_2$. Zur Konstitution vgl. BÜLOW, NEBER, *B.* **49**, 2192. — *B.* Aus dem Kaliumsalz des [2.4-Dichlor-phenylhydrazono]-cyanessigsäureäthylesters durch Erhitzen mit Dimethylsulfat (B., N., *B.* **49**, 2189). — Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 80°. Läßt sich unzersetzt destillieren. Leicht löslich in Äther, sehr leicht in Chloroform, Benzol und Essigester. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist farblos. — Gibt mit Zinkstaub und konz. Salzsäure in siedendem Alkohol N-Methyl-2.4-dichlor-anilin. Wird durch siedende 10%ige Kalilauge verseift. Durch Einw. von Hydrazinhydrat in siedendem Alkohol erhält man die Verbindung $C_{10}H_9ON_5Cl_2$ (s. u.). — Reduziert ammoniakalische Silberlösung auch beim Kochen nicht.

Verbindung $C_{10}H_9ON_5Cl_2$. *B.* Aus der vorhergehenden Verbindung durch Einw. von Hydrazinhydrat in siedendem Alkohol (BÜLOW, NEBER, *B.* **49**, 2191). — Nadeln (aus Alkohol). F: 172°. Sehr schwer löslich in Äther, löslich in Chloroform, Benzol, Essigester, Aceton und siedendem Wasser. Löslich in verd. Salzsäure. — Die salzsaure Lösung wird durch Bromwasser milchig getrübt. Gibt in salzsaurer Lösung mit Natriumnitrit eine in Krystallen sich ausscheidende Verbindung. — Löslich in Alkalien und in konz. Schwefelsäure mit blaßgelber Farbe.

Verbindung $C_{17}H_{13}ON_5Cl_2$. *B.* Aus der vorhergehenden Verbindung und Benzaldehyd in siedendem Alkohol (BÜLOW, NEBER, *B.* **49**, 2193). — Nadeln. F: 205°. Sehr leicht löslich in Chloroform, leicht in Pyridin und Alkohol, schwer in Benzol, sehr schwer in Äther, unlöslich in Alkalilaugen. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit blaßgelber Farbe.

Mesoxalsäure - äthylester - nitril - [2.5 - dichlor - phenylhydrazon], [2.5-Dichlor-phenylhydrazono]-cyanessigsäureäthylester (2.5-Dichlor-benzolazocyanessigsäure-äthylester) $C_{11}H_9O_2N_3Cl_2 = C_6H_3Cl_2 \cdot NH \cdot N:C(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus der Verbindung $C_{11}H_9O_2N_3Cl_2$ (s. u.) beim Kochen mit Alkohol oder besser mit Eisessig (BÜLOW, NEBER, *B.* **49**, 2203). — Krystalle (aus Alkohol oder Eisessig). F: 146—147°. — Das Kaliumsalz liefert bei der Einw. von überschüssiger Salzsäure die Verbindung $C_{11}H_9O_2N_3Cl_2$ (s. u.).

Verbindung $C_{11}H_9O_2N_3Cl_2$. Zur Konstitution vgl. BÜLOW, NEBER, *B.* **49**, 2184. — *B.* Aus 2.5-Dichlor-benzoldiazoniumchlorid, Cyanessigester und Natriumacetat in wäßrig-alkoholischer Lösung bei 0° (B., N., *B.* **49**, 2196). Aus dem Kaliumsalz des [2.5-Dichlor-phenylhydrazono]-cyanessigsäure-äthylesters (s. o.) durch Einw. von überschüssiger verdünnter Salzsäure (B., N., *B.* **49**, 2197, 2203). — Nadeln. Beginnt bei 100° zu sintern, schmilzt bei 104,5°. Sehr leicht löslich in Chloroform, Benzol und Eisessig. — Geht beim Kochen mit Alkohol oder besser mit Eisessig in [2.5-Dichlor-phenylhydrazono]-cyanessigsäureäthylester über; diese Verbindung bildet sich auch beim Lösen in Pyridin unter Anlagerung des Lösungsmittels. Das Kaliumsalz gibt beim Erhitzen mit Dimethylsulfat die Verbindung $C_{12}H_{11}O_2N_3Cl_2$ (s. u.). — Löslich in konz. Schwefelsäure mit blaßgelber Farbe.

Verbindung $C_{12}H_{11}O_2N_3Cl_2$. *B.* Aus der vorhergehenden Verbindung durch Erhitzen des Kaliumsalzes mit Dimethylsulfat (BÜLOW, NEBER, *B.* **49**, 2198). — Platten (aus verd. Alkohol). F: 128—129°. Sehr leicht löslich in Chloroform und Benzol, ziemlich leicht in

Alkohol, weniger in Eisessig, sehr leicht in Pyridin. Löslich in konz. Schwefelsäure. — Gibt mit Zinkstaub und konz. Salzsäure in siedendem Alkohol N-Methyl-2.5-dichlor-anilin.

Verbindung $C_{10}H_9ON_5Cl_2$. *B.* Aus der vorhergehenden Verbindung durch Einw. von Hydrazinhydrat in siedendem Alkohol (BÜLOW, NEBER, *B.* 49, 2199). — Nadeln (aus Wasser). F: 161—162°. Schwer löslich in Äther, löslich in Chloroform, Benzol und Essigester. Löslich in konz. Schwefelsäure sowie in verd. Kalilauge mit blaßgelber Farbe.

Verbindung $C_{17}H_{13}ON_5Cl_2$. *B.* Aus der vorhergehenden Verbindung und Benzaldehyd in siedendem Alkohol (BÜLOW, NEBER, *B.* 49, 2200). — Krystalle (aus Alkohol). F: 197°. Fast unlöslich in Äther, leicht löslich in Chloroform, sehr leicht in Pyridin. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit blaßgelber Farbe.

3.5-Dichlor-phenylhydrazin $C_6H_6N_2Cl_2 = C_6H_3Cl_2\cdot NH\cdot NH_2$. *B.* Durch Reduktion von diazotiertem 3.5-Dichlor-anilin mit Zinnchlorür und Salzsäure bei 0° (CHATTAWAY, ELLINGTON, *Soc.* 109, 588). — Tafeln (aus Alkohol). F: 118°. Sehr leicht löslich in Alkohol. — Gibt bei der Oxydation mit Luft, FEHLINGscher Lösung oder heißer Kaliumchromat-Lösung 1.3-Dichlor-benzol und Stickstoff. — $C_6H_6N_2Cl_2 + HCl$. Tafeln (aus verd. Salzsäure). Zersetzt sich bei etwa 190°.

Benzaldehyd-[3.5-dichlor-phenylhydrazon] $C_{13}H_{10}N_2Cl_2 = C_6H_3Cl_2\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzaldehyd und 3.5-Dichlor-phenylhydrazin in Alkohol bei Gegenwart von etwas Eisessig (CHATTAWAY, ELLINGTON, *Soc.* 109, 590). — Blaßgelbe Tafeln (aus Alkohol). F: 117,5°. — Färbt sich am Licht scharlachrot.

2-Nitro-benzaldehyd-[3.5-dichlor-phenylhydrazon] $C_{13}H_9O_2N_3Cl_2 = C_6H_3Cl_2\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. Scharlachrote Prismen (aus Alkohol). F: 222° (CHATTAWAY, ELLINGTON, *Soc.* 109, 591). Ziemlich leicht löslich in Alkohol.

3-Nitro-benzaldehyd-[3.5-dichlor-phenylhydrazon] $C_{13}H_9O_2N_3Cl_2 = C_6H_3Cl_2\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. Orangefarbene Prismen (aus Eisessig). F: 205° (CHATTAWAY, ELLINGTON, *Soc.* 109, 591). Sehr schwer löslich in siedendem Eisessig.

4-Nitro-benzaldehyd-[3.5-dichlor-phenylhydrazon] $C_{13}H_9O_2N_3Cl_2 = C_6H_3Cl_2\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. Orangefarbene Prismen (aus Eisessig), die sich in scharlachrote Tafeln umwandeln. F: 238,5° (CHATTAWAY, ELLINGTON, *Soc.* 109, 591). Schwer löslich in siedendem Eisessig.

Zimtaldehyd-[3.5-dichlor-phenylhydrazon] $C_{15}H_{12}N_2Cl_2 = C_6H_3Cl_2\cdot NH\cdot N:CH\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$. Gelbliche Prismen (aus Alkohol). F: 142° (CHATTAWAY, ELLINGTON, *Soc.* 109, 592). Sehr leicht löslich in siedendem Alkohol.

Salicylaldehyd-[3.5-dichlor-phenylhydrazon] $C_{13}H_{10}ON_2Cl_2 = C_6H_3Cl_2\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$. Blaßgelbe Tafeln (aus Alkohol). F: 146° (CHATTAWAY, ELLINGTON, *Soc.* 109, 592). Sehr leicht löslich in Alkohol.

Anisaldehyd-[3.5-dichlor-phenylhydrazon] $C_{14}H_{12}ON_2Cl_2 = C_6H_3Cl_2\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. Prismen (aus Alkohol). F: 127° (CHATTAWAY, ELLINGTON, *Soc.* 109, 592). Sehr leicht löslich in siedendem Alkohol.

β-Acetyl-3.5-dichlor-phenylhydrazin $C_8H_8ON_2Cl_2 = C_6H_3Cl_2\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. — Prismen (aus Alkohol). F: 175,5° (CHATTAWAY, ELLINGTON, *Soc.* 109, 589). Leicht löslich in Alkohol.

β-Benzoyl-3.5-dichlor-phenylhydrazin $C_{13}H_{10}ON_2Cl_2 = C_6H_3Cl_2\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. Tafeln (aus Alkohol). F: 221,5° (CHATTAWAY, ELLINGTON, *Soc.* 109, 589). Leicht löslich in Alkohol.

β-[2-Nitro-benzoyl]-3.5-dichlor-phenylhydrazin $C_{13}H_9O_3N_3Cl_2 = C_6H_3Cl_2\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. Blaßgelbe Prismen (aus Alkohol). F: 218,5° (CHATTAWAY, ELLINGTON, *Soc.* 109, 589). Ziemlich leicht löslich in siedendem Alkohol.

β-[3-Nitro-benzoyl]-3.5-dichlor-phenylhydrazin $C_{13}H_9O_3N_3Cl_2 = C_6H_3Cl_2\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. Gelbliche Prismen (aus Alkohol). F: 235,5° (CHATTAWAY, ELLINGTON, *Soc.* 109, 590). Schwer löslich in Alkohol.

β-[4-Nitro-benzoyl]-3.5-dichlor-phenylhydrazin $C_{13}H_9O_3N_3Cl_2 = C_6H_3Cl_2\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. Gelbliche Prismen (aus Eisessig). F: 196° (CHATTAWAY, ELLINGTON, *Soc.* 109, 590). Schwer löslich in Alkohol, leicht in siedendem Eisessig.

Brenztraubensäure-[3.5-dichlor-phenylhydrazon] $C_9H_8O_2N_2Cl_2 = C_6H_3Cl_2\cdot NH\cdot N:C(CH_3)\cdot CO_2H$. Blaßgelbe Prismen (aus Alkohol). F: 192° (CHATTAWAY, ELLINGTON, *Soc.* 109, 593). Sehr leicht löslich in Alkohol.

c) Brom-Derivate des Phenylhydrazins.

2-Brom-phenylhydrazin $C_6H_7N_2Br = C_6H_4Br\cdot NH\cdot NH_2$ *(S. 432)*. Geschwindigkeit der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure bei 100°: Franzen, *J. pr.* [2] **97**, 77.

Glyoxylsäure-[2-brom-phenylhydrazon] $C_8H_7O_2N_2Br = C_6H_4Br\cdot NH\cdot N:CH\cdot CO_2H$ *(S. 433)*.

a) Höherschmelzende Form. *B.* Ein Gemisch aus $^1/_3$ höherschmelzender und $^2/_3$ niedrigerschmelzender Form entsteht beim Umsetzen von Dichloressigsäure mit 2-Brom-phenylhydrazin in verd. Alkohol bei Gegenwart von Alkalicarbonat (Busch, Achterfeldt, Seufert, *J. pr.* [2] **92**, 4, 19). — Geht bei der Einw. von 20%iger alkoholischer Kalilauge bei Zimmertemperatur in die niedrigerschmelzende Form über.

b) Niedrigerschmelzende Form. *B.* Entsteht ausschließlich bei der Einw. von Dichloressigsäure auf 2-Brom-phenylhydrazin in Kalilauge (Busch, Achterfeldt, Seufert, *J. pr.* [2] **92**, 19). Aus der höherschmelzenden Form durch Einw. von 20%iger alkoholischer Kalilauge bei Zimmertemperatur (B., A., S., *J. pr.* [2] **92**, 20). — F: 147—149°. — Geht bei der Einw. von methylalkoholischer Schwefelsäure größtenteils in den Methylester der höherschmelzenden Form über.

Glyoxylsäure-methylester-[2-brom-phenylhydrazon] $C_9H_9O_2N_2Br = C_6H_4Br\cdot NH\cdot N:CH\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus der höherschmelzenden Form des Glyoxylsäure-[2-brom-phenylhydrazons] und Dimethylsulfat in sodaalkalischer Lösung (Busch, Achterfeldt, Seufert, *J. pr.* [2] **92**, 20). Aus der niedrigerschmelzenden Form des Glyoxylsäure-[2-brom-phenylhydrazons] durch Einw. von methylalkoholischer Schwefelsäure (B., A., S., *J. pr.* [2] **92**, 19). — Nädelchen (aus verd. Alkohol). Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 139°. Leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln außer Petroläther.

3-Brom-phenylhydrazin $C_6H_7N_2Br = C_6H_4Br\cdot NH\cdot NH_2$ *(S. 433)*. Geschwindigkeit der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure bei 100°: Franzen, *J. pr.* [2] **97**, 78.

Glyoxylsäure-[3-brom-phenylhydrazon] $C_8H_7O_2N_2Br = C_6H_4Br\cdot NH\cdot N:CH\cdot CO_2H$. Existiert in zwei stereoisomeren Formen (Busch, Achterfeldt, Seufert, *J. pr.* [2] **92**, 20).

a) Höherschmelzende Form. *B.* Durch Einw. von Dichloressigsäure auf 3-Brom-phenylhydrazin in verd. Alkohol bei Gegenwart von Kalilauge oder Soda, neben der niedrigerschmelzenden Form (Busch, Achterfeldt, Seufert, *J. pr.* [2] **92**, 4, 20). — Gelbe Blättchen (aus verd. Alkohol). F: ca. 136—139°. Sehr schwer löslich in Benzol.

b) Niedrigerschmelzende Form. *B.* s. bei der höherschmelzenden Form. — Hellgelbe Nädelchen. F: 122° (Busch, Achterfeldt, Seufert, *J. pr.* [2] **92**, 20). — Löslich in warmem Benzol.

4-Brom-phenylhydrazin $C_6H_7N_2Br = C_6H_4Br\cdot NH\cdot NH_2$ *(S. 434)*. Oxydation mit Chinon in Äther bei —60°: Goldschmidt, *B.* **46**, 1531. Geschwindigkeit der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure bei 100°: Franzen, *J. pr.* [2] **97**, 78. Zerfällt, über den Schmelzpunkt erhitzt, unter Bildung von 4-Brom-anilin, Brombenzol, Ammoniak und Stickstoff (Chattaway, Aldridge, *Soc.* **99**, 406).

Verbindung $C_{12}H_{17}O_7N_2Br$(?) *(S. 435)*. Zur Bildung aus Glucuronsäure und 4-Brom-phenylhydrazinhydrochlorid nach Neuberg (*B.* **32**, 2396) vgl. Jolles, *Bio. Z.* **34**, 245; *B.* **45**, 3280; N., Saneyoshi, *Bio. Z.* **36**, 59. — Goldschmiedt, Zerner (*M.* **33**, 1219; *B.* **46**, 113) und Levene, La Forge (*J. biol. Chem.* **15**, 71) konnten diese Verbindung nicht wieder erhalten.

N-Phenyl-N'-[4-brom-phenyl]-hydrazin, 4-Brom-hydrazobenzol $C_{12}H_{11}N_2Br = C_6H_4Br\cdot NH\cdot NH\cdot C_6H_5$ *(S. 435)*. Platten (aus Alkohol). F: 101—101,5° (Stieglitz, Graham, *Am. Soc.* **38**, 1747). — Gibt beim Erhitzen in alkoh. Lösung auf 145° 4-Brom-azobenzol und äquimolekulare Mengen Anilin und 4-Brom-anilin; Kinetik dieser Reaktion: St., G.

Aceton-[4-brom-phenylhydrazon] $C_9H_{11}N_2Br = C_6H_4Br\cdot NH\cdot N:C(CH_3)_2$.

Peroxyd des Aceton-[4-brom-phenylhydrazons] $C_9H_{11}O_2N_2Br = C_6H_4Br\cdot NH\cdot N\!\!<\!\!{}_{O_2}\!\!>\!\!C(CH_3)_2$ *(S. 435)*. Zur Bildung vgl. Busch, Dietz, *B.* **47**, 3289. — Gelbe Blätter (aus Ligroin + Petroläther). Sehr leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln außer in Petroläther. — Zersetzt sich in alkoh. Lösung bei gewöhnlicher Temperatur unter Gasentwicklung. Spaltet bei Behandlung mit Wasserstoff bei Gegenwart von Palladium in alkoh. Kalilauge alles Brom als Bromwasserstoff ab (Busch, Stöve, *B.* **49**, 1069).

$\Delta^{1.5}$**-Dihydrocuminaldehyd-[4-brom-phenylhydrazon]** $C_{16}H_{19}N_2Br = C_6H_4Br\cdot NH\cdot N:CH\cdot C\!<\!\begin{matrix}CH—CH_2\\CH=CH\end{matrix}\!>\!CH\cdot CH(CH_3)_2$. Gelbe Blättchen. F: 127—129° (Francesconi, Sernagiotto, *R. A. L.* [5] **20 II**, 391). — Färbt sich am Licht rot und nimmt im Dunkeln wieder die ursprüngliche Färbung an.

Benzaldehyd-[4-brom-phenylhydrazon] $C_{13}H_{11}N_2Br = C_6H_4Br\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_5$ *(S. 436)*. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 129° (GRAZIANI, *G.* **43** II, 537; *R. A. L.* [5] **19** II, 191). — Färbt sich, frisch bereitet, im Sonnenlicht, oder auch nach längerem Aufbewahren im Dunkeln rosa, entfärbt sich beim Erhitzen auf 70—75° (G.). Gibt beim Behandeln mit Sauerstoff in Benzol das Peroxyd des Benzaldehyd-[4-brom-phenylhydrazons] (s. u.) (BUSCH, DIETZ, *B.* **47**, 3284). Liefert mit Brom in Eisessig [α-Brom-benzal]-2.4-dibrom-phenylhydrazin (S. 125) (CIUSA, VECCHIOTTI, *G.* **46** I, 243; vgl. CHATTAWAY, WALKER, *Soc.* **127**, 975).

Peroxyd des Benzaldehyd-[4-brom-phenylhydrazons] $C_{13}H_{11}O_2N_2Br = C_6H_4Br\cdot NH\cdot N\overset{}{\underset{O_2}{<\!\!>}}CH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzaldehyd-[4-brom-phenylhydrazon] durch Behandeln mit Sauerstoff in Benzol (BUSCH, DIETZ, *B.* **47**, 3284). — Gelbe Prismen oder Blättchen (aus Benzol). Zersetzt sich bei 107—108°. Leicht löslich in Benzol und Chloroform, löslich in Alkohol und Äther, sehr schwer löslich in Petroläther (B., D.). — Ist im Dunkeln beständig. Spaltet bei Behandlung mit Wasserstoff bei Gegenwart von Palladium in alkoh. Kalilauge alles Brom als Bromwasserstoff ab (B., STÖVE, *B.* **49**, 1068). Zerfällt bei der Einw. von verd. Säuren und Alkalien sowie bei vorsichtigem Erhitzen unter Entwicklung von Stickstoff und Sauerstoff (B., D.). Zersetzt sich beim Übergießen mit konz. Schwefelsäure explosionsartig (B., D.). Gibt in warmer alkoholischer Lösung mit Schwefelsäure β-Benzoyl-4-brom-phenylhydrazin, Benzaldehyd, Benzoesäure, Stickstoff, Sauerstoff und wenig Wasserstoffperoxyd (B., D.).

2.6-Dichlor-benzaldehyd-[4-brom-phenylhydrazon] $C_{13}H_9N_2Cl_2Br = C_6H_4Br\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_3Cl_2$. Braune Nadeln. F: 142° (REICH, *Bl.* [4] **21**, 223).

2-Nitro-benzaldehyd-[4-brom-phenylhydrazon] $C_{13}H_{10}O_2N_3Br = C_6H_4Br\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$ *(S. 436)*. Liefert mit Brom in Eisessig [α-Brom-2-nitro-benzal]-2.4-dibrom-phenylhydrazin (S. 125) (CIUSA, VECCHIOTTI, *G.* **46** I, 247).

3-Nitro-benzaldehyd-[4-brom-phenylhydrazon] $C_{13}H_{10}O_2N_3Br = C_6H_4Br\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$ *(S. 437)*. Orangerote Nadeln. F: 151°. Tritt auch in einer gelben Form auf; meist erhält man ein untrennbares Gemisch beider Formen (VECCHIOTTI, *G.* **43** II, 638; *R. A. L.* [5] **22** II, 76). — Liefert mit Brom in Eisessig [α-Brom-3-nitro-benzal]-2.4-dibrom-phenylhydrazin (S. 125) (CIUSA, V., *G.* **46** I, 246).

4-Nitro-benzaldehyd-[4-brom-phenylhydrazon] $C_{13}H_{10}O_2N_3Br = C_6H_4Br\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$ *(S. 437)*. Liefert mit Brom in Eisessig [α-Brom-4-nitro-benzal]-2.4-dibrom-phenylhydrazin (S. 125) (CIUSA, V., *G.* **46** I, 245).

2.6-Dinitro-benzaldehyd-[4-brom-phenylhydrazon] $C_{13}H_9O_4N_4Br = C_6H_4Br\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Aus 2.6-Dinitro-benzaldehyd in Alkohol und 4-Brom-phenylhydrazin in Essigsäure (REICH, GAIGAILIAN, *B.* **46**, 2382). — Rote Krystalle (aus Benzol + Ligroin). F: 176° (Zers.). Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, leicht in Benzol und Chloroform, schwer in Ligroin. — Liefert mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge 1-[4-Brom-phenyl]-4-nitro-indazol (Syst. No. 3473).

Benzaldehyd-[4(?)-brom-methylphenylhydrazon] $C_{14}H_{13}N_2Br = C_6H_4Br\cdot N(CH_3)\cdot N:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzaldehyd-methylphenylhydrazon bei der Bromierung in Eisessig (CIUSA, VECCHIOTTI, *G.* **46** I, 248). — Blättchen (aus Alkohol). F: 104°. — Liefert bei der Hydrolyse mit Schwefelsäure Benzaldehyd.

Acetophenon-[4-brom-phenylhydrazon] $C_{14}H_{13}N_2Br = C_6H_4Br\cdot NH\cdot N:C(CH_3)\cdot C_6H_5$.

Peroxyd des Acetophenon-[4-brom-phenylhydrazons] $C_{14}H_{13}O_2N_2Br = C_6H_4Br\cdot NH\cdot N\overset{}{\underset{O_2}{<\!\!>}}C(CH_3)\cdot C_6H_5$ *(S. 437)*. *B.* Zur Bildung vgl. BUSCH, DIETZ, *B.* **47**, 3290. — Gelbe Nadeln (aus Petroläther). Verpufft beim Erhitzen. Zersetzt sich in trocknem Zustande bei Zimmertemperatur.

ω-Azido-acetophenon-[4-brom-phenylhydrazon] $C_{14}H_{12}N_5Br = C_6H_4Br\cdot NH\cdot N:C(CH_2\cdot N_3)\cdot C_6H_5$. Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 114,5° (FORSTER, MÜLLER, *Soc.* **97**, 141).

p-Toluylaldehyd-[4-brom-phenylhydrazon] $C_{14}H_{13}N_2Br = C_6H_4Br\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. Gelbliche Blättchen (aus Alkohol). F: 162° (Zers.) (GRAZIANI, *G.* **43** II, 539; *R. A. L.* [5] **19** II, 192).

4-Isopropyl-benzaldehyd-[4-brom-phenylhydrazon], Cuminol-[4-brom-phenylhydrazon] $C_{16}H_{17}N_2Br = C_6H_4Br\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot CH(CH_3)_2$. Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 135° (GRAZIANI, *G.* **43** II, 538; *R. A. L.* [5] **19** II, 192). — Färbt sich im Sonnenlicht rot; entfärbt sich wieder im Dunkeln oder schneller beim Erhitzen auf 65—70°.

Methyl-[β-p-tolyl-propyl]-keton-[4-brom-phenylhydrazon], Curcumon-[4-brom-phenylhydrazon] $C_{18}H_{21}N_2Br = C_6H_4Br\cdot NH\cdot N:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. Nadeln. F: 71° (RUPE, LUKSCH, STEINBACH, *B.* **42**, 2519). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

Zimtaldehyd-[4-brom-phenylhydrazon] $C_{15}H_{13}N_2Br = C_6H_4Br\cdot NH\cdot N:CH\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$ *(S. 437)*. Gelbgrüne Nadeln (aus Alkohol). F: 143° (GRAZIANI, *G.* 43 II, 538; *R. A. L.* [5] 19 II, 191). — Färbt sich im Sonnenlicht grünbraun; entfärbt sich wieder im Dunkeln oder schneller beim Erhitzen auf 125—130°.

4-Brom-phenylhydrazon des 2-Methylen-hydrindons-(1) oder 2-Methyl-inden-(1)-ons-(3) $C_{16}H_{13}N_2Br = C_6H_4Br\cdot NH\cdot N:C<\overset{C_6H_4}{\underset{C(:CH_2)}{}}>CH_2$ oder $C_6H_4Br\cdot NH\cdot N:C<\overset{C_6H_4}{\underset{C(CH_3)}{}}\geq CH$. *B.* Durch Einw. von 4-Brom-phenylhydrazin auf 2-Brom-2-methyl-hydrindon-(1) (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 196) in Essigsäure (KISHNER, Ж. 46, 1423; *C.* 1915 I, 1114). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 122—123°.

9-Formyl-fluoren-[4-brom-phenylhydrazon] bezw. 9-[4-Brom-phenylhydrazino-methylen]-fluoren $C_{20}H_{15}N_2Br = C_6H_4Br\cdot NH\cdot N:CH\cdot HC<\overset{C_6H_4}{\underset{C_6H_4}{|}}$ bezw. $C_6H_4Br\cdot NH\cdot NH\cdot CH:C<\overset{C_6H_4}{\underset{C_6H_4}{|}}$. *B.* Aus 9-Formyl-fluoren und 4-Brom-phenylhydrazin in Alkohol (WISLICENUS, RUSS, *B.* 43, 2729). — Gelbe Blättchen (aus Aceton). F: 158—159° (Zers.). Leicht löslich in warmem Aceton, Benzol, Chloroform und Äther, löslich in Alkohol. — Wird von Kaliumpermanganat in Aceton zu 9-[4-Brom-benzolazomethylen]-fluoren (Syst. No. 2103) oxydiert.

2.2'-Dichlor-dibenzalaceton-[4-brom-phenylhydrazon] $C_{23}H_{17}N_2Cl_2Br = C_6H_4Br\cdot NH\cdot N:C(CH:CH\cdot C_6H_4Cl)_2$. *B.* Aus 2.2'-Dichlor-dibenzalaceton und 4-Brom-phenylhydrazin in Eisessig (STRAUS, *B.* 51, 1472). — Dunkelgelbe Krystalle (aus Methanol). F: 145°.

4.4'-Dichlor-dibenzalaceton-[4-brom-phenylhydrazon] $C_{23}H_{17}N_2Cl_2Br = C_6H_4Br\cdot NH\cdot N:C(CH:CH\cdot C_6H_4Cl)_2$. *B.* Aus 4.4'-Dichlor-dibenzalaceton und 4-Brom-phenylhydrazin in Eisessig unter Lichtausschluß (STRAUS, *B.* 51, 1473). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). F: 183°. Bräunt sich an der Luft, ist in Wasserstoff-Atmosphäre haltbar. – Liefert beim Kochen mit Eisessig 1-[4-Brom-phenyl]-5-[4-chlor-phenyl]-3-[4-chlor-styryl]-pyrazolin (Syst. No. 3488). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb und wird auf Zusatz von Eisenchlorid vorübergehend grün, dann braun.

[d-Campher]-chinon-oxim-(2)-[4-brom-phenylhydrazon]-(3) $C_{16}H_{20}ON_3Br = C_8H_{14}<\overset{C:N\cdot OH}{\underset{C:N\cdot NH\cdot C_6H_4Br}{|}}$. *B.* Aus der höherschmelzenden Form des [d-Campher]-chinon-[4-brom-phenylhydrazon]-(3)-nitrimins-(2) (s. u.) und Hydroxylaminacetat in siedendem verdünntem Alkohol (FORSTER, TROTTER, WEINTROUBE, *Soc.* 99, 1989). — Gelbliche Prismen (aus Alkohol). F: 180°. Sehr schwer löslich in siedendem Petroläther, leicht in Aceton, Chloroform, Methanol, siedendem Benzol und Essigester. $[\alpha]_D$: +215,5° (in Chloroform; c = 1). — Löslich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe.

[d-Campher]-chinon-[4-brom-phenylhydrazon]-(3)-semicarbazon-(2) $C_{17}H_{22}ON_5Br = C_8H_{14}<\overset{C:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2}{\underset{C:N\cdot NH\cdot C_6H_4Br}{|}}$. *B.* Aus der höherschmelzenden Form des [d-Campher]-chinon-[4-brom-phenylhydrazon]-(3)-nitrimins-(2) (s. u.) und Semicarbazidacetat (FORSTER, TROTTER, WEINTROUBE, *Soc.* 99, 1989). — Braune Tafeln (aus Alkohol). F: 265°. Unlöslich in Petroläther, schwer löslich in siedendem Benzol, ziemlich leicht in siedendem Methanol.

[d-Campher]-chinon-[4-brom-phenylhydrazon]-(3)-nitrimin-(2) $C_{16}H_{19}O_2N_4Br = C_8H_{14}<\overset{C:N_2O_2}{\underset{C:N\cdot NH\cdot C_6H_4Br}{|}}$. Existiert in zwei Modifikationen.

a) Niedrigerschmelzende Form. *B.* Aus dem Kaliumsalz des [d-Campher]-nitrimins (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 81) und diazotiertem 4-Brom-anilin in schwach alkalischer Lösung, neben der höherschmelzenden Form (FORSTER, TROTTER, WEINTROUBE, *Soc.* 99, 1988). — Goldgelbe Prismen (aus Benzol + Petroläther). F: 143° (Zers.). Unlöslich in Aceton. $[\alpha]_D$: +301° (in Chloroform; c = 1,2). — Löslich in konz. Schwefelsäure mit brauner Farbe.

b) Höherschmelzende Form. *B.* s. bei der niedrigerschmelzenden Form. — Gelbe Prismen (aus Benzol + Petroläther). F: 159° (FORSTER, TROTTER, WEINTROUBE, *Soc.* 99, 1988). Löslich in Aceton. Die Lösung in Chloroform zeigt Mutarotation: Anfangsdrehung $[\alpha]_D$: +312,3°; Enddrehung nach 10 Tagen $[\alpha]_D$: +235,5° (c = 0,9).

Acenaphthenchinon-mono-[4-brom-phenylhydrazon] $C_{18}H_{11}ON_2Br = C_{10}H_6<\overset{CO}{\underset{C:N\cdot NH\cdot C_6H_4Br}{|}}$. *B.* Aus Acenaphthenchinon und 4-Brom-phenylhydrazin-hydrochlorid (CRUTO, *G.* 45 II, 334). — Gelbe Nadeln. F: 193°. Sehr leicht löslich in Toluol,

ziemlich leicht in Eisessig, Alkohol und Chloroform, schwer in Äther. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit rubinroter Farbe.

Acenaphthenchinon-mono-[4-brom-methylphenylhydrazon] $C_{19}H_{13}ON_2Br$ = $C_{10}H_6\langle^{CO}_{C:N\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_4Br}$. *B.* Aus Acenaphthenchinon-mono-[4-brom-phenylhydrazon] und Dimethylsulfat in verd. Natronlauge (CRUTO, *G.* **45** II, 335). — Orangegelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 143°. Sehr leicht löslich in Alkohol.

β-Oxy-butyraldehyd-[4-brom-phenylhydrazon], Aldol-[4-brom-phenylhydrazon] $C_{10}H_{13}ON_2Br = C_6H_4Br\cdot NH\cdot N:CH\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_3$. *B.* Aus Aldol und 4-Brom-phenylhydrazin in heißem Alkohol (NEUBERG, KERB, *Bio. Z.* **92**, 109). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 127—128°.

γ-Oxy-n-valeraldehyd-[4-brom-phenylhydrazon] $C_{11}H_{15}ON_2Br = C_6H_4Br\cdot NH\cdot N:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_3$. Hellbraune Krystalle (aus Äther + Ligroin). Sintert bei 85°, schmilzt bei 88—89° (korr.) (HELFERICH, *B.* **52**, 1129).

Salicylaldehyd-[4-brom-phenylhydrazon] $C_{13}H_{11}ON_2Br = C_6H_4Br\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$ *(S. 439)*. Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 171—172° (GRAZIANI, *G.* **43** II, 539; *R. A. L.* [5] **19** II, 193). — Färbt sich im Sonnenlicht schwach orangegelb und nimmt im Dunkeln wieder die ursprüngliche Farbe an.

Anisaldehyd-[4-brom-phenylhydrazon] $C_{14}H_{13}ON_2Br = C_6H_4Br\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$ *(S. 439)*. Farblose Blättchen (aus Alkohol). F: 150° (GRAZIANI, *G.* **43** II, 538; *R. A. L.* [5] **19** II, 191).

Bis-[4-brom-phenylhydrazon] des Dithioresorcindiphenacyläthers $C_{34}H_{28}N_4Br_2S_2 = [C_6H_4Br\cdot NH\cdot N:C(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot S]_2C_6H_4$. *B.* Aus Dithioresorcindiphenacyläther (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 540) und 4-Brom-phenylhydrazin in Chloroform und Alkohol (FINZI, *G.* **48** II, 650). — Nadeln (aus Chloroform + Alkohol). F: 167—168°.

2-Oxy-naphthaldehyd-(1)-[4-brom-phenylhydrazon] $C_{17}H_{13}ON_2Br = C_6H_4Br\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_{10}H_6\cdot OH$. *B.* Aus 2-Oxy-naphthaldehyd-(1) und 4-Brom-phenylhydrazin in Alkohol (TORREY, BREWSTER, *Am. Soc.* **35**, 437). — Gelbe Krystalle (aus Aceton oder Eisessig). F: 194—195° (Zers.). Sehr schwer löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform, schwer in Aceton und Eisessig. Unlöslich in heißer 10%iger Natronlauge.

Methyl-[4-nitro-1-oxy-naphthyl-(2)]-keton-[4-brom-phenylhydrazon] $C_{18}H_{14}O_3N_3Br = C_6H_4Br\cdot NH\cdot N:C(CH_3)\cdot C_{10}H_5(NO_2)\cdot OH$. *B.* Aus Methyl-[4-nitro-1-oxy-naphthyl-(2)]-keton und 4-Brom-phenylhydrazin in siedendem Eisessig (TORREY, BREWSTER, *Am. Soc.* **35**, 436). — Dunkelrote Nadeln (aus Eisessig). F: 257—258° (Zers.). Schwer löslich in Alkohol, Aceton und Eisessig. Geht beim Erwärmen mit wäßr. Alkalien in Lösung. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit blauschwarzer Farbe.

Vanillin-[4-brom-phenylhydrazon] $C_{14}H_{13}O_2N_2Br = C_6H_4Br\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_3(OH)\cdot O\cdot CH_3$ *(S. 440)*. F: 146° (GRAZIANI, *G.* **43** II, 539; *R. A. L.* [5] **19** II, 192).

3(oder 5 oder 6)-Brom-2-oxy-4-methoxy-acetophenon-[4-brom-phenylhydrazon] $C_{15}H_{14}O_2N_2Br_2 = C_6H_4Br\cdot NH\cdot N:C(CH_3)\cdot C_6H_2Br(OH)\cdot O\cdot CH_3$. Gelbe Platten (aus Eisessig). F: 189,5° (ADAMS, *Am. Soc.* **41**, 261). Unlöslich in siedenden Alkalien.

α.β-Bis-[4-brom-phenylhydrazono]-α-[6-oxy-3-methyl-phenyl]-propan $C_{22}H_{20}ON_4Br_2 = C_6H_4Br\cdot NH\cdot N:C(CH_3)\cdot C(:N\cdot NH\cdot C_6H_4Br)\cdot C_6H_3(OH)\cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Äthoxy-2.5-dimethyl-cumaranon-(3) (Syst. No. 2510) und 4-Brom-phenylhydrazin-hydrochlorid in siedendem Alkohol (v. AUWERS, *B.* **50**, 1603). — Gelbliche Nadeln (aus verd. Methanol). F: 148—149°.

4-Brom-phenylosazon der Rhodeotetrose, Rhodeotetroson-bis-[4-brom-phenylhydrazon] $C_{17}H_{18}O_2N_4Br_2 = C_6H_4Br\cdot NH\cdot N:CH\cdot C(:N\cdot NH\cdot C_6H_4Br)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH_3$. *B.* Aus Rhodeotetrose (Ergw. Bd. I, S. 432) und 4-Brom-phenylhydrazin-acetat in wäßr. Lösung (VOTOČEK, *B.* **50**, 40). — Gelb. F: 143—144° (unkorr.) (Zers.). Leicht löslich in Alkohol und Benzol.

[d-Ribose]-[4-brom-phenylhydrazon] $C_{11}H_{15}O_4N_2Br = C_6H_4Br\cdot NH\cdot N:CH\cdot [CH(OH)]_3\cdot CH_2\cdot OH$ *(S. 441)*. Krystalle (aus Essigester). F: 166° (HAISER, WENZEL, *M.* **31**, 361), 164° (VAN EKENSTEIN, BLANKSMA, *C.* **1913** II, 1562).

[d-Arabinose]-[4-brom-phenylhydrazon] $C_{11}H_{15}O_4N_2Br = C_6H_4Br\cdot NH\cdot N:CH\cdot [CH(OH)]_3\cdot CH_2\cdot OH$ *(S. 441)*. Krystalle (aus 50%igem Alkohol). F: 150—155° (E. FISCHER, BERGMANN, SCHOTTE, *B.* **53**, 520).

[d-Lyxose]-[4-brom-phenylhydrazon] $C_{11}H_{15}O_4N_2Br = C_6H_4Br\cdot NH\cdot N:CH\cdot [CH(OH)]_3\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus d-Lyxose und 4-Brom-phenylhydrazin in verd. Alkohol

(Levene, La Forge, *J. biol. Chem.* **18**, 325). — Nadeln (aus Alkohol). F: 161,5° (korr.) (Le., La F.), 156—157° (Weerman, *R.* **37**, 32). Mutarotation α_D: $+1,41^0 \rightarrow +0,34^0$ (Pyridin; c = 10; l = 0,5 dm) (Le., La F.).

[l-Lyxose]-[4-brom-phenylhydrazon] $C_{11}H_{15}O_4N_2Br = C_6H_4Br \cdot NH \cdot N:CH \cdot [CH(OH)]_3 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Aus l-Lyxose und 4-Brom-phenylhydrazin in Alkohol (van Ekenstein, Blanksma, *C.* **1914 I**, 965). — Krystalle (aus Wasser). F: 157°. Schwer löslich in kaltem, leicht in siedendem Wasser, löslich in kaltem, leicht löslich in heißem Alkohol.

4-Brom-phenylhydrazon einer Ketoxylose(?) aus Harn $C_{11}H_{15}O_4N_2Br = C_6H_4Br \cdot NH \cdot N:C(CH_2 \cdot OH) \cdot [CH(OH)]_2 \cdot CH_2 \cdot OH(?)$. Siehe darüber Levene, La Forge, *J. biol. Chem.* **18**, 322.

[d-Rhamnoson]-bis-[4-brom-phenylhydrazon], [4-Brom-phenyl]-d-rhamnosazon, [4-Brom-phenyl]-isorhodeosazon, [4-Brom-phenyl]-d-isorhamnosazon $C_{18}H_{20}O_3N_4Br_2 = C_6H_4Br \cdot NH \cdot N:CH \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_4Br) \cdot [CH(OH)]_3 \cdot CH_3$ [1]). *B.* Aus Isorhodeose und 4-Brom-phenylhydrazin in Essigsäure (Votoček, *B.* **44**, 823). F: 221,5—222°.

[l-Rhamnoson]-bis-[4-brom-phenylhydrazon], [4-Brom-phenyl]-l-rhamnosazon, [4-Brom-phenyl]-l-isorhamnosazon, 4-Brom-phenylosazon der gewöhnlichen Rhamnose und Isorhamnose (Epirhamnose) $C_{18}H_{20}O_3N_4Br_2 = C_6H_4Br \cdot NH \cdot N:CH \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_4Br) \cdot [CH(OH)]_3 \cdot CH_3$ *(S. 442)*. F: 221,5—222° (Votoček, *B.* **44**, 823).

[4-Brom-phenyl]-d-rhodeosazon, [4-Brom-phenyl]-epirhodeosazon $C_{18}H_{20}O_3N_4Br_2 = C_6H_4Br \cdot NH \cdot N:CH \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_4Br) \cdot [CH(OH)]_3 \cdot CH_3$. *B.* Aus d-Rhodeose und 4-Brom-phenylhydrazin (Votoček, *B.* **43**, 482 Anm.). — Gelbe Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 202—204°.

[4-Brom-phenyl]-l-fucosazon, [4-Brom-phenyl]-epifucosazon $C_{18}H_{20}O_3N_4Br_2 = C_6H_4Br \cdot NH \cdot N:CH \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_4Br) \cdot [CH(OH)]_3 \cdot CH_3$. *B.* Aus Fucose oder Epifucose und 4-Brom-phenylhydrazin in essigsaurer Lösung (Votoček, Červený, *B.* **48**, 659). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 204°.

[d-Allose]-[4-brom-phenylhydrazon] $C_{12}H_{17}O_5N_2Br = C_6H_4Br \cdot NH \cdot N:CH \cdot [CH(OH)]_4 \cdot CH_2 \cdot OH$. Blättchen (aus Wasser). Sintert bei 143°, schmilzt bei 145—147° (korr.) (Levene, Jacobs, *B.* **43**, 3147). $[\alpha]_D^{20}$: $-6,7^0$ (Alkohol; c = 2,3).

4-Brom-phenylhydrazon des Fructosediphosphats (Hexosediphosphats) $C_{12}H_{19}O_{11}N_2BrP_2 = C_6H_4Br \cdot NH \cdot N:C_6H_{10}O_3(O \cdot PO_3H_2)_2$ s. Ergw. Bd. I, S. 465.

d-Rhodeo-α-hexose-[4-brom-phenylhydrazon] $C_{13}H_{19}O_5N_2Br = C_6H_4Br \cdot NH \cdot N:CH \cdot [CH(OH)]_5 \cdot CH_3$. Pulver (aus Aceton). F: 173° (Krauz, *B.* **43**, 488). — Leicht löslich in Alkohol, sehr schwer in Aceton, unlöslich in Äther.

d-Rhodeo-β-hexose-[4-brom-phenylhydrazon] $C_{13}H_{19}O_5N_2Br = C_6H_4Br \cdot NH \cdot N:CH \cdot [CH(OH)]_5 \cdot CH_3$. Schuppen (aus 60%igem Alkohol). F: 145° (Krauz, *B.* **43**, 488). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Aceton.

[4-Brom-phenyl]-d-rhodeo-α-hexosazon, [4-Brom-phenyl]-d-rhodeo-β-hexosazon $C_{19}H_{22}O_4N_4Br_2 = C_6H_4Br \cdot NH \cdot N:CH \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_4Br) \cdot [CH(OH)]_4 \cdot CH_3$. Gelbe Schuppen (aus 60%igem Alkohol). F: 220° (Krauz, *B.* **43**, 488; *C.* **1911 II**, 1216). Leicht löslich in Alkohol und Aceton, unlöslich in Äther.

Bis-[4-brom-phenylhydrazon] des 5.5'-Dimethoxy-6.6'-diacetoxy-3.3'-bis-[β-acetyl-vinyl]-diphenyls $C_{38}H_{36}O_6N_4Br_2 = [C_6H_4Br \cdot NH \cdot N:C(CH_3) \cdot CH:CH \cdot C_6H_2(O \cdot CH_3)(O \cdot CO \cdot CH_3)-]_2$. Gelber krystallinischer Niederschlag. F: 226—227° (Elbs, Lerch, *J. pr.* [2] **93**, 6). Fast unlöslich in den üblichen Lösungsmitteln.

[d-Manno-α-heptose]-[4-brom-phenylhydrazon] $C_{13}H_{19}O_6N_2Br = C_6H_4Br \cdot NH \cdot N:CH \cdot [CH(OH)]_5 \cdot CH_2 \cdot OH$. F: 207—208° (unkorr.) (La Forge, *J. biol. Chem.* **28**, 522). Sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol.

[d-Mannoketoheptose]-[4-brom-phenylhydrazon] $C_{13}H_{19}O_6N_2Br = C_6H_4Br \cdot NH \cdot N:C(CH_2 \cdot OH) \cdot [CH(OH)]_4 \cdot CH_2 \cdot OH$. Gelbliche Blättchen (aus Alkohol). F: 179° (unkorr.) (La Forge, *J. biol. Chem.* **28**, 519). — Wird durch Benzaldehyd leicht gespalten.

[4-Brom-phenyl]-sedoheptosazon $C_{19}H_{22}O_5N_4Br_2 = C_6H_4Br \cdot NH \cdot N:CH \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_4Br) \cdot [CH(OH)]_4 \cdot CH_2 \cdot OH$. Gelbe Nadeln. F: 227—228° (unkorr.; Zers.) (La Forge, Hudson, *J. biol. Chem.* **30**, 66).

β-Formyl-4-brom-phenylhydrazin $C_7H_7ON_2Br = C_6H_4Br \cdot NH \cdot NH \cdot CHO$ *(S. 442)*. *B.* Aus 3.6-Diamino-1.2.4.5-tetrazin (Syst. No. 4132) und 4-Brom-phenylhydrazin in wäßrig-alkoholischer Essigsäure (Ponzio, Gastaldi, *G.* **44 I**, 267). — Blättchen (aus Wasser). F: 198°.

[1]) Über das im *Hptw.* *(S. 442)* beschriebene Präparat vgl. Ergw. Bd. I, S. 440 Anm. 1.

β-Benzoyl-4-brom-phenylhydrazin $C_{13}H_{11}ON_2Br = C_6H_4Br\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$ (*S. 444*). *B.* Durch Einw. von Schwefelsäure auf das Peroxyd des Benzaldehyd-[4-brom-phenylhydrazons] (S. 118) in warmem Alkohol, neben anderen Produkten (BUSCH, DIETZ, *B.* **47**, 3286). — F: 156°.

β-[2-Nitro-benzoyl]-4-brom-phenylhydrazin $C_{13}H_{10}O_3N_3Br = C_6H_4Br\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Aus 4-Brom-phenylhydrazin und 2-Nitro-benzoylchlorid in Äther (GASTALDI, *G.* **41** II, 322). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 193°. Unlöslich in Chloroform, Benzol und Ligroin, sehr schwer löslich in Alkohol.

β-[3-Nitro-benzoyl]-4-brom-phenylhydrazin $C_{13}H_{10}O_3N_3Br = C_6H_4Br\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Analog der vorhergehenden Verbindung (GASTALDI, *G.* **41** II, 322). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 198°. Unlöslich in Chloroform, Benzol und Ligroin, schwer löslich in Alkohol.

β-[4-Nitro-benzoyl]-4-brom-phenylhydrazin $C_{13}H_{10}O_3N_3Br = C_6H_4Br\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Analog der vorhergehenden Verbindung (GASTALDI, *G.* **41** II, 323). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 194°. Unlöslich in Chloroform, Ligroin und Benzol, schwer löslich in Alkohol.

9-Brom-9-[(4-brom-phenylhydrazono)-brommethyl]-fluoren $C_{20}H_{13}N_2Br_3$ = $\begin{matrix}C_6H_4\\ |\\ C_6H_4\end{matrix}\!\!>\!CBr\cdot CBr{:}N\cdot NH\cdot C_6H_4Br$. Ist desmotrop mit 9-Brom-9-[(4-brom-benzolazo)-brom-methyl]-fluoren (Syst. No. 2103).

1-[4-Brom-phenyl]-4-α-naphthyl-semicarbazid $C_{17}H_{14}ON_3Br = C_6H_4Br\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_{10}H_7$. *B.* Aus 4-Brom-phenylhydrazin und α-Naphthyl-carbamidsäureazid (Ergw. Bd. XI/XII, S. 527) (OLIVERI-MANDALÀ, *G.* **44** I, 665). — Krystalle (aus Eisessig). F: 230°. Schwer löslich in heißem Eisessig, fast unlöslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und Aceton. — Bei der Einw. von Natriumnitrit in Essigsäure bei 40° entsteht [4-Brom-benzol-azo]-ameisensäure-[naphthyl-(1)-amid] (Syst. No. 2092). — Die violette Lösung in konz. Schwefelsäure wird beim Erwärmen kirschrot.

4-Brom-phenylhydrazin-β-dithiocarbonsäure-[2-nitro-benzylester], ω-[4-Brom-phenyl]-dithiocarbazinsäure-[2-nitro-benzylester] $C_{14}H_{12}O_2N_3S_2Br = C_6H_4Br\cdot NH\cdot NH\cdot CS_2\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Aus dem Kaliumsalz der ω-[4-Brom-phenyl]-dithiocarbazinsäure (vgl. *Hptw. S. 446*) und 2-Nitro-benzylchlorid in Alkohol, neben wenig Dithiokohlensäure-bis-[2-nitro-benzylester]-[4-brom-phenylhydrazon] (s. u.) (BUSCH, KRAPF, *J. pr.* [2] **84**, 301). — Nadeln. F: 156—157°. Löslich in Chloroform, Äther, Benzol und Eisessig, schwer löslich in Alkohol, sehr schwer in Gasolin.

4-Brom-phenylhydrazin-β-dithiocarbonsäure-[4-nitro-benzylester], ω-[4-Brom-phenyl]-dithiocarbazinsäure-[4-nitro-benzylester] $C_{14}H_{12}O_2N_3S_2Br = C_6H_4Br\cdot NH\cdot NH\cdot CS_2\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Analog der vorhergehenden Verbindung (BUSCH, KRAPF, *J. pr.* [2] **84**, 301). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 135—136°. Löslich in Alkohol, Äther, Eisessig und Chloroform, leicht löslich in Benzol, schwer in Gasolin.

Dithiokohlensäure-methylester-[4-nitro-benzylester]-[4-brom-phenylhydrazon] $C_{15}H_{14}O_2N_3BrS_2 = C_6H_4Br\cdot NH\cdot N{:}C(S\cdot CH_3)(S\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot NO_2)$. *B.* Aus ω-[4-Brom-phenyl]-dithiocarbazinsäure-methylester und 4-Nitro-benzylchlorid (BUSCH, KRAPF, *J. pr.* [2] **84**, 302). Aus ω-[4-Brom-phenyl]-dithiocarbazinsäure-[4-nitro-benzylester] und Methyljodid (B., K.). — Rote monokline Prismen. F: 120—121°. Sehr leicht löslich in Chloroform, leicht in Benzol, schwer in Alkohol.

Dithiokohlensäure-bis-[2-nitro-benzylester]-[4-brom-phenylhydrazon] $C_{21}H_{17}O_4N_4BrS_2 = C_6H_4Br\cdot NH\cdot N{:}C(S\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot NO_2)_2$. *B.* In geringer Menge aus dem Kaliumsalz der ω-[4-Brom-phenyl]-dithiocarbazinsäure und 2-Nitro-benzylchlorid in Alkohol, neben 4-Brom-phenylhydrazin-β-dithiocarbonsäure-[2-nitro-benzylester] (s. o.) (BUSCH, KRAPF, *J. pr.* [2] **84**, 302). — Hellrote Nädelchen (aus Chloroform + Alkohol). F: 119°.

Dithiokohlensäure-[2-nitro-benzylester]-[4-nitro-benzylester]-[4-brom-phenyl-hydrazon] $C_{21}H_{17}O_4N_4BrS_2 = C_6H_4Br\cdot NH\cdot N{:}C(S\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot NO_2)_2$.

a) Höherschmelzende Form. *B.* Aus ω-[4-Brom-phenyl]-dithiocarbazinsäure-[2-nitro-benzylester] und 4-Nitro-benzylchlorid (BUSCH, KRAPF, *J. pr.* [2] **84**, 303). — Goldgelbe Nädelchen (aus Chloroform + Alkohol). F: 113—114°. Leicht löslich in Benzol, löslich in Eisessig und Chloroform, schwer löslich in Alkohol und Äther. — Geht im Schmelzfluß teilweise in die niedrigerschmelzende Form über.

b) Niedrigerschmelzende Form. *B.* Aus ω-[4-Brom-phenyl]-dithiocarbazinsäure-[4-nitro-benzylester] und 2-Nitro-benzylchlorid (BUSCH, KRAPF, *J. pr.* [2] **84**, 303). — Orangerote Nadeln (aus Chloroform + Alkohol). F: 107°. — Geht im Schmelzfluß teilweise in die höherschmelzende Form über.

Dithiokohlensäure - bis - [4 - nitro - benzylester] - [4 - brom - phenylhydrazon] $C_{21}H_{17}O_4N_4BrS_2 = C_6H_4Br\cdot NH\cdot N:C(S\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot NO_2)_2$. *B.* Aus dem Kaliumsalz der ω-[4-Brom-phenyl]-dithiocarbazinsäure und 4-Nitro-benzylchlorid in Alkohol, neben 4-Brom-phenylhydrazin-β-dithiocarbonsäure-[4-nitro-benzylester] (S. 122) (BUSCH, KRAPF, *J. pr.* [2] **84**, 301). — Rote Nadeln (aus Chloroform + Alkohol). F: 132°. Leicht löslich in Benzol, und Chloroform, schwer in Alkohol, Äther und Eisessig.

Glyoxylsäure-[4-brom-phenylhydrazon] $C_8H_7O_2N_2Br = C_6H_4Br\cdot NH\cdot N:CH\cdot CO_2H$. Existiert in zwei stereosiomeren Formen (BUSCH, ACHTERFELDT, SEUFERT, *J. pr.* [2] **92**, 20).

a) Höherschmelzende Form. *B.* Entsteht neben der niedrigerschmelzenden Form beim Umsetzen von Dichloressigsäure mit 4-Brom-phenylhydrazin unter allmählichem Zusatz von Kalilauge (B., A., S., *J. pr.* [2] **92**, 4, 20). — Hellgelbe Nadeln. Bräunt sich gegen 130° und schmilzt bei 137° unter Zersetzung.

b) Niedrigerschmelzende Form. *B.* Entsteht neben der höherschmelzenden Form beim Umsetzen von Dichloressigsäure mit 4-Brom-phenylhydrazin in überschüssiger Kalilauge (B., A., S., *J. pr.* [2] **92**, 4, 21). Hellgelbe Blättchen (aus Benzol). Schmilzt im vorgewärmtem Bad bei 121° unter Zersetzung. — Liefert bei längerem Aufbewahren mit methylalkoholischer Schwefelsäure den Methylester der höherschmelzenden Form.

Glyoxylsäure-methylester-[4-brom-phenylhydrazon] $C_9H_9O_2N_2Br = C_6H_4Br\cdot NH\cdot N:CH\cdot CO_2\cdot CH_3$. Existiert in zwei stereoisomeren Formen (BUSCH, ACHTERFELDT, SEUFERT, *J. pr.* [2] **92**, 5).

a) Höherschmelzende Form. *B.* Aus der höherschmelzenden Form des Glyoxylsäure-[4-brom-phenylhydrazons] und Dimethylsulfat in Sodalösung (B., A., S., *J. pr.* [2] **92**, 29). Aus beiden Formen des Glyoxylsäure-[4-brom-phenylhydrazons] beim Aufbewahren mit methylalkoholischer Schwefelsäure (B., A., S., *J. pr.* [2] **92**, 29). — Nadeln (aus Alkohol). F: 191—192°.

b) Niedrigerschmelzende Form. *B.* Aus der niedrigerschmelzenden Form des Glyoxylsäure-[4-brom-phenylhydrazons] und Dimethylsulfat in Sodalösung (BUSCH, ACHTERFELDT, SEUFERT, *J. pr.* [2] **92**, 29). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 102°.

[(4-Brom-phenylhydrazono)-essigsäure]-benzoesäure-anhydrid $C_{15}H_{11}O_3N_2Br = C_6H_4Br\cdot NH\cdot N:CH\cdot CO\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. Existiert in zwei stereoisomeren Formen (BUSCH, ACHTERFELDT, SEUFERT, *J. pr.* [2] **92**, 21).

a) Höherschmelzende Form. *B.* Aus dem höherschmelzenden Glyoxylsäure-[4-brom-phenylhydrazon] und Benzoylchlorid in wäßrigem Pyridin (B., A., S., *J. pr.* [2] **92**, 21). — Hellgelbe Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 175—176°. Schwer löslich in Benzol, leicht in Alkohol, Äther und Eisessig. Unlöslich in Ammoniak und Sodalösung. — Wird durch Alkalilauge sehr leicht verseift.

b) Niedrigerschmelzende Form. *B.* Aus dem niedrigerschmelzenden Glyoxylsäure-[4-brom-phenylhydrazon] und Benzoylchlorid in wäßr. Pyridin (B., A., S., *J. pr.* [2] **92**, 21). — Hellgelbe Blättchen oder Nädelchen. F: 123°. Ziemlich leicht löslich in Benzol. Unlöslich in Ammoniak und Sodalösung. — Wird durch Alkalilauge sehr leicht verseift.

Ketopinsäure - [4 - brom - phenylhydrazon] $C_{16}H_{19}O_2N_2Br$, s. nebenstehende Formel. Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 165—166° (korr.) (LIPP, *A.* **399**, 260).

```
H2C—C(CO2H)—C:N·NH·C6H4Br
 |    C(CH3)2    |
H2C—CH————CH2
```

α.β-Bis-[4-brom-phenylhydrazono]-propionsäureamid, Mesoxalaldehydsäure-amid-bis-[4-brom-phenylhydrazon] $C_{15}H_{13}ON_5Br_2 = C_6H_4Br\cdot NH\cdot N:CH\cdot C(:N\cdot NH\cdot C_6H_4Br)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch Oxydation von Asparagin mit dem Natriumsalz des p-Toluolsulfonsäurechloramids in wäßr. Lösung und Behandlung des Reaktionsprodukts mit 4-Brom-phenylhydrazin in heißer Essigsäure (DAKIN, *Biochem. J.* **11**, 89). — Goldgelbe Nadeln (aus Eisessig + Alkohol). F: 274—275° (Zers.). Leicht löslich in Eisessig, schwer in Alkohol und Essigester.

α - Oxo - β - [4 - brom - phenylhydrazono] - buttersäure, α.β - Dioxo - buttersäure-β-[4-brom-phenylhydrazon] $C_{10}H_9O_3N_2Br = C_6H_4Br\cdot NH\cdot N:C(CH_3)CO\cdot CO_2H$. *B.* Durch Fällen einer Lösung von 1-[4-Brom-phenyl]-4.5-dioxo-3-methyl-pyrazolin (Syst. No. 3588) in Natronlauge oder Sodalösung mit konz. Mineralsäuren (WISLICENUS, GÖZ, *B.* **44**, 3494). — Gelbe, mikroskopische Prismen (aus verd. Alkohol). F: 153—154° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, Essigester und Aceton, schwer in Benzol, Chloroform und Wasser. — Beim Kochen mit Acetanhydrid wird 1-[4-Brom-phenyl]-4.5-dioxo-3-methyl-pyrazolin zurückgebildet. Liefert mit Phenylhydrazin in Eisessig eine goldgelbe, bei 211° schmelzende Verbindung. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit dunkelroter Farbe. — Silbersalz. Gelb. Unlöslich. Lichtempfindlich.

Methylester $C_{11}H_{11}O_3N_2Br = C_6H_4Br\cdot NH\cdot N:C(CH_3)CO\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz der Säure (S. 123) und Methyljodid (WISLICENUS, GÖZ, *B.* **44**, 3494). — Bräunlichgelbe, mikroskopische Prismen (aus Methanol). F: ca. 165—170°.

Mesoxalsäure-l-menthylester-nitril-[4-brom-phenylhydrazon] (**[4-Brom-benzolazo]-cyanessigsäure-l-menthylester**) $C_{19}H_{24}O_2N_3Br = C_6H_4Br\cdot NH\cdot N:C(CN)\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{19}$ *(S. 448).*

S. 448, Zeile 15 v. o. statt „95—100°" lies „95—105°".

4-Brom-phenylhydrazon des 3-Oxo-pentadien-(1.4)-dicarbonsäure-(1.5)-diäthylesters $C_{17}H_{19}O_4N_2Br = C_6H_4Br\cdot NH\cdot N:C(CH:CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus 3-Oxo-pentadien-(1.4)-dicarbonsäure-(1.5)-diäthylester und 4-Brom-phenylhydrazin in Essigsäure (STRAUS, *B.* **51**, 1475). — Rotgelbe Nadeln (aus Methanol). F: 134°.

α.β.γ-Trioxy-δ.ε-bis-[4-brom-phenylhydrazono]-n-capronsäure, 4-Brom-phenylosazon aus d-Glucuronsäure $C_{18}H_{18}O_5N_4Br_2 = C_6H_4Br\cdot NH\cdot N:CH\cdot C(:N\cdot NH\cdot C_6H_4Br)\cdot [CH(OH)]_3\cdot CO_2H$. *B.* Das Natriumsalz entsteht aus glucuronsaurem Natrium und 4-Brom-phenylhydrazin-hydrochlorid in Gegenwart von Natriumacetat und etwas Essigsäure auf dem Wasserbad (GOLDSCHMIEDT, ZERNER, *M.* **33**, 1227; vgl. a. G., Z., *B.* **46**, 113; LEVENE, LA FORGE, *J. biol. Chem.* **15**, 71). — $NaC_{18}H_{17}O_5N_4Br_2$. Gelbe Nädelchen (aus 60%igem Alkohol). Leicht löslich in Pyridin. $[\alpha]_D$: —259° (in Pyridin + Alkohol) (G., Z., *M.* **33**, 1227). — $Ca(C_{18}H_{17}O_5N_4Br_2)_2$ (G., Z.). — $Ba(C_{18}H_{17}O_5N_4Br_2)_2$. Hellgelbe, mikroskopische Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmilzt bei raschem Erwärmen bei 215—217° unter Zersetzung. Hygroskopisch. Schwer löslich in Pyridin; die Lösung erstarrt beim Abkühlen gelatinös und wird auch durch Wasser gelatinös gefällt (G., Z.).

α-Nitroso-β-benzal-4-brom-phenylhydrazin, Benzaldehyd-[N-nitroso-4-brom-phenylhydrazon] $C_{13}H_{10}ON_3Br = C_6H_4Br\cdot N(NO)\cdot N:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzaldehyd-[4-brom-phenylhydrazon] durch Einw. von Natriumnitrit in wäßrig-alkoholischer Essigsäure bei 10—15° (BUSCH, KUNDER, *B.* **49**, 324). — Gelbe Nadeln. F: 68—69° (Zers.). Sehr leicht löslich in Äther und Benzol, löslich in Alkohol. — Gibt bei längerem Aufbewahren in Benzol eine in roten Nadeln krystallisierende Verbindung $C_{13}H_{10}O_2N_3Br$ [$C_6H_4Br\cdot NH\cdot N:C(NO_2)\cdot C_6H_5$ (?)]. Aus der äther. Lösung scheiden sich nach Zusatz von Petroläther gelbe Krystalle ab, die gegen 85° schmelzen; die Schmelze erstarrt bei weiterem Erhitzen sofort zu einer roten Masse, die bei ca. 120° unter Zersetzung schmilzt. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe. Gibt die LIEBERMANNsche Nitrosoreaktion.

α-Nitroso-β-formyl-4-brom-phenylhydrazin $C_7H_6O_2N_3Br = C_6H_4Br\cdot N(NO)\cdot NH\cdot CHO$ *(S. 449).* Liefert beim Erwärmen mit 20%iger Natronlauge 4-Brom-1-azido-benzol (Ergw. Bd. V, S. 142) (PONZIO, CANUTO, *G.* **45** II, 30).

α-Nitroso-β-acetyl-4-brom-phenylhydrazin $C_8H_8O_2N_3Br = C_6H_4Br\cdot N(NO)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus N'-Acetyl-N-[4-brom-phenyl]-hydrazin durch Einw. von salpetriger Säure (PONZIO, CANUTO, *G.* **45** II, 30). — Gelbliche Blättchen (aus Äther + Petroläther). F: 108° bis 110° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in kaltem Benzol und Chloroform. — Beim Kochen mit Wasser wird N'-Acetyl-N-[4-brom-phenyl]-hydrazin zurückgebildet. Liefert beim Erwärmen mit 20%iger Natronlauge 4-Brom-1-azido-benzol. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit weinroter Farbe.

Benzaldehyd-[2.4-dibrom-phenylhydrazon] $C_{13}H_{10}N_2Br_2 = C_6H_3Br_2\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzaldehyd und 2.4-Dibrom-phenylhydrazin-hydrochlorid bei Gegenwart von Natriumacetat (CIUSA, VECCHIOTTI, *G.* **46** I, 243). — Nadeln. F: 104°. — Liefert bei der Bromierung in Essigsäure [α-Brom-benzal]-2.4-dibrom-phenylhydrazin (S. 125) (C., V., *G.* **46** I, 243; vgl. HUMPHRIES, BLOOM, EVANS, *Soc.* **123**, 1767; CHATTAWAY, WALKER, *Soc.* **127**, 976).

2-Nitro-benzaldehyd-[2.4-dibrom-phenylhydrazon] $C_{13}H_9O_2N_3Br_2 = C_6H_3Br_2\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. Orangerote Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). F: 204—206° (VECCHIOTTI, *G.* **43** II, 638; *R. A. L.* [5] **22** II, 76). — Liefert mit Brom in Eisessig [α-Brom-2-nitro-benzal]-2.4-dibrom-phenylhydrazin (S. 125) (CIUSA, V., *G.* **46** I, 247).

3-Nitro-benzaldehyd-[2.4-dibrom-phenylhydrazon] $C_{13}H_9O_2N_3Br_2 = C_6H_3Br_2\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 207° (VECCHIOTTI, *G.* **43** II, 639; *R. A. L.* [5] **22** II, 76). — Die Bromierung verläuft analog wie bei der vorhergehenden Verbindung (CIUSA, V., *G.* **46** I, 247).

4-Nitro-benzaldehyd-[2.4-dibrom-phenylhydrazon] $C_{13}H_9O_2N_3Br_2 = C_6H_3Br_2\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. Wird in 2 Modifikationen erhalten: Orangerote Nadeln (aus Alkohol), F: 205°; gelbe Schuppen (aus Alkohol + Wasser), die sich bei 140°, bei längerem Aufbewahren

oder beim Umkrystallisieren aus Essigsäure in die orangerote Form umwandeln (VECCHIOTTI, *G.* **43** II, 639; *R. A. L.* [5] **22** II, 76). — Die Bromierung verläuft analog wie bei der vorhergehenden Verbindung (CIUSA, V., *G.* **46** I, 245).

[α-Brom-benzal]-2.4-dibrom-phenylhydrazin $C_{13}H_9N_2Br_3 = C_6H_3Br_2\cdot NH\cdot N:CBr\cdot C_6H_5$. Zur Konstitution vgl. HUMPHRIES, BLOOM, EVANS, *Soc.* **123**, 1766; CHATTAWAY, WALKER, *Soc.* **127**, 976; vgl. a. VANGHELOVITCH, *C.* **1927** II, 261; **1928** I, 1951. — *B.* Beim Bromieren von Benzaldehyd-phenylhydrazon, -[4-brom-phenylhydrazon] oder -[2.4-dibrom-phenylhydrazon] in Eisessig (CIUSA, VECCHIOTTI, *G.* **46** I, 243). — Nadeln (aus Alkohol). F: 114—115°; schwer löslich in siedendem Alkohol, löslich in Eisessig, Benzol und Äther (C., VE.). — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat 4-Brom-benzoesäure und andere Produkte (C., VE.; vgl. CH., W.).

[α-Brom-2-nitro-benzal]-2.4-dibrom-phenylhydrazin $C_{13}H_8O_2N_3Br_3 = C_6H_3Br_2\cdot NH\cdot N:CBr\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Analog der vorhergehenden Verbindung (CIUSA, VECCHIOTTI, *G.* **46** I, 247). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Explodiert bei 144°. Ziemlich leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln.

[α-Brom-3-nitro-benzal]-2.4-dibrom-phenylhydrazin $C_{13}H_8O_2N_3Br_3 = C_6H_3Br_2\cdot NH\cdot N:CBr\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Analog der vorhergehenden Verbindung (CIUSA, VECCHIOTTI. *G.* **46** I, 246). — Gelbe Krystalle (aus Eisessig). F: 175—176°. Fast unlöslich in Alkohol und Äther. — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat-Lösung 3-Nitro-benzoesäure.

[α-Brom-4-nitro-benzal]-2.4-dibrom-phenylhydrazin $C_{13}H_8O_2N_3Br_3 = C_6H_3Br_2\cdot NH\cdot N:CBr\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Analog der vorhergehenden Verbindung (CIUSA, VECCHIOTTI, *G.* **46** I, 245). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 214°. Schwer löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat-Lösung 4-Nitrobenzoesäure.

3.5-Dibrom-phenylhydrazin $C_6H_6N_2Br_2 = C_6H_3Br_2\cdot NH\cdot NH_2$. *B.* Durch Reduktion von diazotiertem 3.5-Dibrom-anilin mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure bei 0° (CHATTAWAY, ELLINGTON, *Soc.* **109**, 588). — Tafeln (aus Alkohol). F: 95,5°. — Oxydiert sich an der Luft und am Licht langsam. Gibt bei der Oxydation mit FEHLINGscher Lösung oder mit Kaliumchromat in der Hitze 1.3-Dibrom-benzol und Stickstoff. — $C_6H_6N_2Br_2 + HCl$. Prismen (aus verd. Salzsäure). Zersetzt sich bei ca. 207°.

2-Nitro-benzaldehyd-[3.5-dibrom-phenylhydrazon] $C_{13}H_9O_2N_3Br_2 = C_6H_3Br_2\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Aus 2-Nitro-benzaldehyd und 3.5-Dibrom-phenylhydrazin in Alkohol + Eisessig (CHATTAWAY, ELLINGTON, *Soc.* **109**, 591). — Scharlachrote Prismen (aus Eisessig). F: 224° (Zers.). Schwer löslich in siedendem Eisessig.

3-Nitro-benzaldehyd-[3.5-dibrom-phenylhydrazon] $C_{13}H_9O_2N_3Br_2 = C_6H_3Br_2\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Analog der vorhergehenden Verbindung (CHATTAWAY, ELLINGTON, *Soc.* **109**, 591). — Orangefarbene Prismen (aus Eisessig). F: 233°. Sehr schwer löslich in siedendem Eisessig.

4-Nitro-benzaldehyd-[3.5-dibrom-phenylhydrazon] $C_{13}H_9O_2N_3Br_2 = C_6H_3Br_2\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Analog der vorhergehenden Verbindung (CHATTAWAY, ELLINGTON, *Soc.* **109**, 591). — Existiert in zwei Modifikationen. Orangefarbene Prismen (aus Eisessig), die sich in rote Tafeln vom Schmelzpunkt 242° umwandeln. Schwer löslich in siedendem Eisessig mit orangegelber Farbe.

Zimtaldehyd-[3.5-dibrom-phenylhydrazon] $C_{15}H_{12}N_2Br_2 = C_6H_3Br_2\cdot NH\cdot N:CH\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Analog der vorhergehenden Verbindung (CHATTAWAY, ELLINGTON, *Soc.* **109**, 592). — Gelbe Tafeln (aus Alkohol). F: 150°. Ziemlich leicht löslich in siedendem Alkohol.

Salicylaldehyd-[3.5-dibrom-phenylhydrazon] $C_{13}H_{10}ON_2Br_2 = C_6H_3Br_2\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Analog der vorhergehenden Verbindung (CHATTAWAY, ELLINGTON, *Soc.* **109**, 592). — Gelbliche Tafeln (aus Eisessig). F: 141,5°. Sehr leicht löslich in Alkohol.

Anisaldehyd-[3.5-dibrom-phenylhydrazon] $C_{14}H_{12}ON_2Br_2 = C_6H_3Br_2\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Analog der vorhergehenden Verbindung (CHATTAWAY, ELLINGTON, *Soc.* **109**, 592). — Prismen (aus Alkohol). F: 130°. Sehr leicht löslich in siedendem Alkohol.

β-Acetyl-3.5-dibrom-phenylhydrazin $C_8H_8ON_2Br_2 = C_6H_3Br_2\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. Prismen (aus Alkohol). F: 198,5° (CHATTAWAY, ELLINGTON, *Soc.* **109**, 589). Sehr leicht löslich in Alkohol.

β-Benzoyl-3.5-dibrom-phenylhydrazin $C_{13}H_{10}ON_2Br_2 = C_6H_3Br_2\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. Tafeln (aus Alkohol). F: 206° (CHATTAWAY, ELLINGTON, *Soc.* **109**, 589). Leicht löslich in Alkohol.

β-[2-Nitro-benzoyl]-3.5-dibrom-phenylhydrazin $C_{13}H_9O_3N_3Br_2 = C_6H_3Br_2 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. Gelbliche Tafeln (aus Alkohol). F: 204° (CHATTAWAY, ELLINGTON, *Soc.* **109**, 589). Ziemlich leicht löslich in siedendem Eisessig und Alkohol.

β-[3-Nitro-benzoyl]-3.5-dibrom-phenylhydrazin $C_{13}H_9O_3N_3Br_2 = C_6H_3Br_2 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. Blaßgelbe Prismen (aus Alkohol). F: 235° (CHATTAWAY, ELLINGTON, *Soc.* **109**, 589). Schwer löslich in siedendem Alkohol.

β-[4-Nitro-benzoyl]-3.5-dibrom-phenylhydrazin $C_{13}H_9O_3N_3Br_2 = C_6H_3Br_2 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. Hellgelbe Prismen (aus Eisessig). F: 200° (CHATTAWAY, ELLINGTON, *Soc.* **109**, 590). Schwer löslich in Alkohol.

Brenztraubensäure-[3.5-dibrom-phenylhydrazon] $C_9H_8O_2N_2Br_2 = C_6H_3Br_2 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CO_2H$. Prismen (aus Alkohol). F: 192° (Zers.) (CHATTAWAY, ELLINGTON, *Soc.* **109**, 592). Sehr leicht löslich in Alkohol.

2.4.6-Tribrom-phenylhydrazin $C_6H_5N_2Br_3 = C_6H_2Br_3 \cdot NH \cdot NH_2$ *(S. 451)*. *B.* Zur Bildung aus 2.4.6-Tribrom-anilin nach NEUFELD (*A.* **248**, 96) vgl. CHATTAWAY, VONDERWAHL, *Soc.* **107**, 1507. — Nadeln (aus Petroläther). F: 146°. Sehr schwer löslich in siedendem Alkohol, löslich in siedendem Eisessig und Toluol. — Oxydiert sich an der Luft zu 1.3.5-Tribrom-benzol.

Benzaldehyd-[2.4.6-tribrom-phenylhydrazon] $C_{13}H_9N_2Br_3 = C_6H_2Br_3 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_5$. Nadeln (aus Alkohol). F: 96° (CIUSA, VECCHIOTTI, *G.* **46** I, 244).

2-Nitro-benzaldehyd-[2.4.6-tribrom-phenylhydrazon] $C_{13}H_8O_2N_3Br_3 = C_6H_2Br_3 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 173° (CIUSA, VECCHIOTTI, *G.* **46** I, 247). Schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln.

3-Nitro-benzaldehyd-[2.4.6-tribrom-phenylhydrazon] $C_{13}H_8O_2N_3Br_3 = C_6H_2Br_3 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 172—173° (CIUSA, VECCHIOTTI, *G.* **46** I, 247). Schwer löslich in meisten Lösungsmitteln.

4-Nitro-benzaldehyd-[2.4.6-tribrom-phenylhydrazon] $C_{13}H_8O_2N_3Br_3 = C_6H_2Br_3 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 202° (CIUSA, VECCHIOTTI, *G.* **46** I, 245).

Salicylaldehyd-[2.4.6-tribrom-phenylhydrazon] $C_{13}H_9ON_2Br_3 = C_6H_2Br_3 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 100° (ADAMS, *Am. Soc.* **41**, 267). Löslich in siedenden Alkalien unter Zersetzung.

2 - Oxy - 4 - methoxy - acetophenon - [2.4.6 - tribrom - phenylhydrazon], Päonol-[2.4.6 - tribrom - phenylhydrazon] $C_{15}H_{13}O_2N_2Br_3 = C_6H_2Br_3 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot C_6H_3(OH) \cdot O \cdot CH_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: 162° (ADAMS, *Am. Soc.* **41**, 260). Unlöslich in siedenden Alkalien.

3(oder 5 oder 6) - Brom - 2 - oxy - 4 - methoxy - acetophenon - [2.4.6 - tribrom-phenylhydrazon] $C_{15}H_{12}O_2N_2Br_4 = C_6H_2Br_3 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot C_6H_2Br(OH) \cdot O \cdot CH_3$. Nadeln (aus Essigsäure). F: 169—171° (ADAMS, *Am. Soc.* **41**, 261). Unlöslich in siedenden Alkalien.

β-Benzoyl-2.4.6-tribrom-phenylhydrazin $C_{13}H_9ON_2Br_3 = C_6H_2Br_3 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzoyl-[2.4.6-tribrom-phenyl]-diimid (Syst. No. 2092) durch Reduktion mit Phenylhydrazin in Äther oder durch Behandeln mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge (PONZIO, MACCIOTTA, *G.* **44** I, 276). — Gelbe Nadeln (aus starkem Alkohol). F: 172°. Sehr schwer löslich in Alkohol und Äther, löslich in Ligroin, Benzol, Aceton und Chloroform, unlöslich in Wasser. Löslich in alkoh. Kalilauge mit rotbrauner Farbe; fällt beim Verdünnen mit Wasser unverändert wieder aus.

d) Jod-Derivate des Phenylhydrazins.

2-Jod-phenylhydrazin $C_6H_7N_2I = C_6H_4I \cdot NH \cdot NH_2$ *(S. 453)*. Geschwindigkeit der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure bei 100°: FRANZEN, *J. pr.* [2] **97**, 79.

Acetophenon-[2-jod-phenylhydrazon] $C_{14}H_{13}N_2I = C_6H_4I \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 2-Jod-phenylhydrazin-hydrochlorid und Acetophenon bei Gegenwart von Natriumacetat in verdünntem heißem Alkohol (BUSCH, KUNDER, *B.* **49**, 332). — Prismen (aus Alkohol + Äther). F: 87°. Leicht löslich in Benzol, Äther und Chloroform, ziemlich leicht in siedendem Alkohol und Eisessig. — Gibt in Eisessig mit überschüssigem Natriumnitrit ein in gelben Nadeln krystallisierendes Nitrosamin, das sich gegen 72° bräunt und bei 75° unter Zersetzung schmilzt.

Glyoxylsäure-[2-jod-phenylhydrazon] $C_8H_7O_2N_2I = C_6H_4I \cdot NH \cdot N : CH \cdot CO_2H$ *(S. 453)*. *B.* Zur Bildung aus 2-Jod-phenylhydrazin und Dichloressigsäure vgl. a. BUSCH, ACHTERFELDT, SEUFERT, *J. pr.* [2] **92**, 4, 21.

3-Jod-phenylhydrazin $C_6H_7N_2I = C_6H_4I\cdot NH\cdot NH_2$. Geschwindigkeit der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure bei 100°: FRANZEN, *J. pr.* [2] **97**, 79.

4-Jod-phenylhydrazin $C_6H_7N_2I = C_6H_4I\cdot NH\cdot NH_2$ *(S. 453)*. Geschwindigkeit der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure bei 100°: FRANZEN, *J. pr.* [2] **97**, 80.

2-Nitro-benzaldehyd-[4-jod-phenylhydrazon] $C_{13}H_{10}O_2N_3I = C_6H_4I\cdot NH\cdot N{:}CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. Tiefgranatrote Prismen (aus Alkohol). F: 196° (Zers.) (CHATTAWAY, CONSTABLE, *Soc.* **105**, 127). Schwer löslich in Alkohol.

3-Nitro-benzaldehyd-[4-jod-phenylhydrazon] $C_{13}H_{10}O_2N_3I = C_6H_4I\cdot NH\cdot N{:}CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. Scharlachrote Prismen (aus Alkohol). F: 148° (Zers.) (CHATTAWAY, CONSTABLE, *Soc.* **105**, 128). Schwer löslich in Alkohol mit tieforangeroter Farbe.

4-Nitro-benzaldehyd-[4-jod-phenylhydrazon] $C_{13}H_{10}O_2N_3I = C_6H_4I\cdot NH\cdot N{:}CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. Granatrote Prismen (aus Alkohol). F: 158° (Zers.) (CHATTAWAY, CONSTABLE, *Soc.* **105**, 128).

Zimtaldehyd-[4-jod-phenylhydrazon] $C_{15}H_{13}N_2I = C_6H_4I\cdot NH\cdot N{:}CH\cdot CH{:}CH\cdot C_6H_5$. Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 140° (Zers.) (CHATTAWAY, CONSTABLE, *Soc.* **105**, 128).

Glyoxylsäure-[4-jod-phenylhydrazon] $C_8H_7O_2N_2I = C_6H_4I\cdot NH\cdot N{:}CH\cdot CO_2H$. Existiert in zwei stereoisomeren Formen (BUSCH, ACHTERFELDT, SEUFERT, *J. pr.* [2] **92**, 22).

a) Höherschmelzende Form. *B.* Entsteht neben der niedrigerschmelzenden Form beim Umsetzen von Dichloressigsäure mit 4-Jod-phenylhydrazin unter allmählichem Zusatz von Kalilauge (B., A., S., *J. pr.* [2] **92**, 4, 22). — Orangegelbe Nädelchen (aus verd. Alkohol). F: 155° (Zers.). Leicht löslich in Aceton, ziemlich leicht in heißem Alkohol, ziemlich schwer in Äther, sehr schwer in Benzol.

b) Niedrigerschmelzende Form. *B.* s. o. bei der höherschmelzenden Form. — Gelbe Nädelchen (aus Benzol). F: ca. 135° (Zers.) (BUSCH, ACHTERFELDT, SEUFERT, *J. pr.* [2] **92**, 4, 22). Löslich in siedendem Benzol und Äther, leicht löslich in heißem Alkohol.

e) Nitroderivate des Phenylhydrazins.

2-Nitro-phenylhydrazin $C_6H_7O_2N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot NH_2$ *(S. 454)*. *Darst.* Zur Darstellung nach BISCHLER (*B.* **22**, 2801) vgl. CIUSA, *G.* **50** I, 201 Anm.

N.N'-Bis-[2-nitro-phenyl]-hydrazin, 2.2'-Dinitro-hydrazobenzol $C_{12}H_{10}O_4N_4 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Aus 2.2'-Dinitro-azobenzol durch Reduktion mit farblosem Ammoniumsulfid in siedendem verdünntem Alkohol (GREEN, ROWE, *Soc.* **101**, 2449). — Acetonhaltige Krystalle (aus Aceton). Gibt beim Trocknen Aceton ab und geht dabei in ein gelbbraunes Krystallpulver über, das bei 188° schmilzt. Die Lösung in Aceton wird durch alkoh. Kalilauge vorübergehend violettblau gefärbt.

Benzaldehyd-[2-nitro-phenylhydrazon] $C_{13}H_{11}O_2N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N{:}CH\cdot C_6H_5$ *(S. 455)*. *B.* Durch Erhitzen von Phenylglyoxylsäure-[2-nitro-phenylhydrazon] über den Schmelzpunkt (GASTALDI, *G.* **42** I, 616). — F: 187° (G.). Absorptionsspektrum des Hydrazons und des Natriumsalzes in Aceton: CIUSA, *R. A. L.* [5] **28** II, 369; *G.* **50** I, 197.

2.6-Dichlor-benzaldehyd-[2-nitro-phenylhydrazon] $C_{13}H_9O_2N_3Cl_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N{:}CH\cdot C_6H_3Cl_2$. Rote Nadeln. F: 154° (REICH, *Bl.* [4] **21**, 223). Schwer löslich in Alkohol.

2.6-Dinitro-benzaldehyd-[2-nitro-phenylhydrazon] $C_{13}H_9O_6N_5 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N{:}CH\cdot C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Durch Erwärmen einer wäßrig-alkoholischen Lösung von 2.6-Dinitrobenzaldehyd mit einer Eisessig-Lösung von 2-Nitro-phenylhydrazin (REICH, GAIGAILIAN, *B.* **46**, 2383). — Braunrote Krystalle (aus Alkohol). F: 220—221°. Sehr leicht löslich in Pyridin, ziemlich leicht in Benzol, Chloroform und Eisessig, sehr schwer in Alkohol, Äther und Ligroin. — Liefert bei der Einw. von Kalilauge in Pyridin 1-[2-Nitro-phenyl]-4-nitro-indazol (Syst. No. 3473).

α-Naphthaldehyd-[2-nitro-phenylhydrazon] $C_{17}H_{13}O_2N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N{:}CH\cdot C_{10}H_7$. *B.* Aus α-Naphthaldehyd in Alkohol + Chloroform und 2-Nitro-phenylhydrazin in Essigsäure (KOHLER, PATCH, *Am. Soc.* **38**, 1211). — Rote Nadeln. F: 179—180°.

Benzophenon-[2-nitro-phenylhydrazon] $C_{19}H_{15}O_2N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N{:}C(C_6H_5)_2$ *(S. 455)*. *B.* Aus Benzophenon-[N-nitroso-phenylhydrazon] in Äther beim Überleiten von Chlorwasserstoff oder bei der Einw. von alkoh. Salzsäure, neben Benzophenon-[4-nitro-phenylhydrazon] (BUSCH, KUNDER, *B.* **49**, 326). Aus Benzophenon-phenylhydrazon in wasserfreiem Äther durch Einw. von Stickstofftetroxyd, neben Benzophenon-[4-nitro-phenylhydrazon] und Benzophenon-[2.4-dinitro-phenylhydrazon] (B., K.). — Rote Nadeln oder Prismen (aus Aceton). F: 165°. Schwer löslich in alkoh. Kalilauge mit bräunlichroter Farbe.

α - Oxo - β - [2 - nitro - phenylhydrazono] - α - phenyl - äthan, ω-[2-Nitro-phenylhydrazono]-acetophenon, Phenylglyoxal-ω-[2-nitro-phenylhydrazon] $C_{14}H_{11}O_3N_3$ = $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N:CH \cdot CO \cdot C_6H_5$ *(S. 456)*. *B.* Aus β-Oxo-α-[2-nitro-phenylhydrazono]-β-phenyl-propionsäure durch Erhitzen im Vakuum auf 200—210° (CIUSA, *G.* **50** I, 205; vgl. BAMBERGER, CALMAN, *B.* **18**, 2565).

2-Oxy-4-methoxy-acetophenon-[2-nitro-phenylhydrazon], Päonol - [2 - nitro-phenylhydrazon] $C_{15}H_{15}O_4N_3$ = $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N:C(CH_3) \cdot C_6H_3(OH) \cdot O \cdot CH_3$. Tiefrote Prismen (aus Eisessig). F: 217° (TORREY, ADAMS, *B.* **43**, 3228). Unlöslich in Natronlauge.

3 (oder 5 oder 6)-Brom-2-oxy-4-methoxy-acetophenon-[2-nitro-phenylhydrazon] $C_{15}H_{14}O_4N_3Br$ = $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N:C(CH_3) \cdot C_6H_2Br(OH) \cdot O \cdot CH_3$. Rote Nadeln. F: 253° bis 254° (TORREY, ADAMS, *B.* **43**, 3228). Unlöslich in Natronlauge.

β-Benzoyl-2-nitro-phenylhydrazin $C_{13}H_{11}O_3N_3$ = $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ *(S. 458)*. *B.* Aus [α-Amino-benzal]-2-nitro-phenylhydrazin durch Kochen mit 10%iger Schwefelsäure (PONZIO, *G.* **40** I, 434).

β - [α - Imino - benzyl] - 2 - nitro - phenylhydrazin bezw. [α-Amino-benzal]-2-nitro-phenylhydrazin $C_{13}H_{12}O_2N_4$ = $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot C_6H_5$ bezw. $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N:C(NH_2) \cdot C_6H_5$. *B.* Aus [α-Nitro-benzal]-2-nitro-phenylhydrazin und Ammoniak in Alkohol bei 0° (PONZIO, *G.* **40** I, 314). — Braune Prismen (aus Benzol). F: 178°. Leicht löslich in warmem Benzol, ziemlich schwer in Chloroform, schwer in Alkohol und Äther, fast unlöslich in Ligroin und Wasser. — Liefert beim Kochen mit 10%iger Schwefelsäure β-Benzoyl-2-nitro-phenylhydrazin (P., *G.* **40** I, 434). Beim Erhitzen mit Acetanhydrid erhält man 1-[2-Nitro-phenyl]-5-methyl-3-phenyl-1.2.4-triazol (P., *G.* **40** I, 316). — $C_{13}H_{12}O_2N_4 + HCl$. Gelbliche Blättchen. F: 258° (Zers.) (P., *G.* **40** I, 315). Löslich in Alkohol, schwer löslich in Wasser, unlöslich in Äther.

[α-Nitro-benzal]-2-nitro-phenylhydrazin, „Phenylnitroformaldehyd-[2-nitro-phenylhydrazon]" ([2-Nitro-benzolazo]-phenylnitromethan) $C_{13}H_{10}O_4N_4$ = $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N:C(NO_2) \cdot C_6H_5$. *B.* Aus dem Natriumsalz des Phenylisonitromethans (Ergw. Bd. V, S. 161) und 2-Nitro-benzoldiazoniumsalz (PONZIO, *G.* **40** I, 313; P., MACCIOTTA, *G.* **44** II, 69). — Orangerote Nadeln (aus Alkohol + Chloroform). Zersetzt sich je nach der Art des Erhitzens zwischen 138° und 147° (P.). Leicht löslich in Chloroform, ziemlich schwer in Benzol, sehr schwer in Alkohol, unlöslich in Ligroin (P.). — Liefert bei der Einw. von Ammoniak in Alkohol [α-Amino-benzal]-2-nitro-phenylhydrazin (P.). Gibt mit Hydrazinhydrat in siedendem Alkohol 2-[2-Amino-phenyl]-5-phenyl-tetrazol (P., M.). Liefert beim Kochen mit Kaliumcyanid in verd. Alkohol Phenylglyoxylsäurenitril-[2-nitro-phenylhydrazon] (P., *G.* **41** I, 789).

Acetessigsäureäthylester - [2 - nitro - phenylhydrazon] $C_{12}H_{15}O_4N_3$ = $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N:C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Zur Konstitution vgl. MICHAELIS, *A.* **378**, 319. — *B.* Durch Erhitzen von 2-Nitro-phenylhydrazin und Acetessigsäureäthylester auf dem Wasserbad (MICHAELIS, BEHN, *B.* **33**, 2599). — Orangerote Nadeln (aus Essigsäure). F: 51° (M., B.). Leicht löslich in Äther; unlöslich in Alkalilauge (M.). — Liefert beim Erhitzen mit Phosphoroxychlorid 1-[2-Nitro-phenyl]-5-chlor-3-methyl-pyrazol (M., B.).

Phenylglyoxylsäure - [2 - nitro - phenylhydrazon] $C_{14}H_{11}O_4N_3$ = $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N:C(CO_2H) \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Verseifen von Phenylglyoxylsäurenitril-[2-nitro-phenylhydrazon] mit siedender alkoholischer Kalilauge (GASTALDI, *G.* **42** I, 615). — Gelbliche Krystalle (aus Benzol). F: 180—181° (Zers.). Leicht löslich in Äther und Aceton, schwer in warmem Alkohol, sehr schwer in Ligroin. — Geht beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in Benzaldehyd-[2-nitro-phenylhydrazon] über. Löslich in Alkalien mit roter Farbe. — $KC_{14}H_{10}O_4N_3 + 2H_2O$. Rote Blätter. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aceton, unlöslich in Ligroin und Äther. Zersetzt sich in Lösung in der Wärme. — $AgC_{14}H_{10}O_4N_3$. Rotes Krystallpulver (aus Alkohol).

Phenylglyoxylsäurenitril - [2 - nitro - phenylhydrazon], Benzoylcyanid-[2-nitro-phenylhydrazon] ([2-Nitro-benzolazo]-benzylcyanid) $C_{14}H_{10}O_2N_4$ = $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N:C(CN) \cdot C_6H_5$ *(S. 459)*. *B.* Aus [α-Nitro-benzal]-2-nitro-phenylhydrazin durch Kochen mit Kaliumcyanid in verd. Alkohol (PONZIO, *G.* **41** I, 789). — Wird durch Kochen mit alkoh. Kalilauge zu Phenylglyoxylsäure-[2-nitro-phenylhydrazon] verseift (GASTALDI, *G.* **42** I, 615).

2-Nitro-phenylhydrazon der festen Cinnamoylameisensäure $C_{16}H_{13}O_4N_3$ = $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N:C(CO_2H) \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus der festen Cinnamoylameisensäure und 2-Nitro-phenylhydrazin (CIUSA, *G.* **50** I, 201). — Goldgelbe Tafeln. F: 194—197° (Zers.). — $NaC_{16}H_{12}O_4N_3$. Braune Nadeln. Löslich in Aceton mit rotbrauner Farbe, die auf Zusatz von Alkali dunkel wird.

β-Oxo-α-[2-nitro-phenylhydrazono]-β-phenyl-propionsäure ([2-Nitro-benzol-azo]-benzoylessigsäure) $C_{15}H_{11}O_5N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C(CO_2H)\cdot CO\cdot C_6H_5$ *(S. 460)*. Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 180° (Zers.) (CIUSA, *G.* **50** I, 205). — Liefert beim Erhitzen im Vakuum auf 200—210° Phenylglyoxal-ω-[2-nitro-phenylhydrazon]. Gibt mit Alkalien eine dunkelrote Färbung. — $KC_{15}H_{10}O_5N_3$. Gelbe Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). Die wäßr. Lösung färbt sich beim Erwärmen umkehrbar dunkelrot. — $K_2C_{15}H_9O_5N_3$. Blaues Pulver (aus Alkohol + Aceton) oder bronzefarbene Tafeln. Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Aceton.

Äthylester $C_{17}H_{15}O_5N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* s. bei β-Oxo-α-[2-nitro-phenylhydrazono]-β-phenyl-propionsäure, *Hptw. S. 460*. — Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 150° (CIUSA, *G.* **50** I, 204).

2-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1)-[2-nitro-phenylhydrazid] $C_{12}H_{10}O_6N_4S = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot NO_2$ *(S. 460)*. *B.* Durch Einw. von 2-Nitro-phenylhydrazin auf 2-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1)-chlorid in Alkohol auf dem Wasserbad (CLAASZ, *B.* **44**, 1417). — Braune Tafeln (aus Alkohol). F: 153—155° (Zers.). Sehr leicht löslich in Aceton, löslich in heißem Chloroform, schwer löslich in Wasser, Äther und Benzol. — Gibt bei der Oxydation mit Bleidioxyd in siedendem Aceton N'-[2-Nitro-benzolsulfonyl]-N-[2-nitro-phenyl]-diimid. — Löslich in Alkalien und Ammoniak mit blutroter Farbe.

3-Nitro-phenylhydrazin $C_6H_7O_2N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot NH_2$ *(S. 460)*. *B.* Zur Bildung aus diazotiertem 3-Nitro-anilin vgl. VAN DER HAAR, *C.* **1917** I, 952. — Orangegelbe Nadeln (aus Benzol + Petroläther).

Benzaldehyd-[3-nitro-phenylhydrazon] $C_{13}H_{11}O_2N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_5$ *(vgl. S. 461)*. Absorptionsspektrum des Hydrazons und des Natriumsalzes in Aceton: CIUSA, *R. A. L.* [5] **28** II, 370; *G.* **50** I, 198. — Über die Einw. von Sauerstoff auf die Lösung in Benzol vgl. BUSCH, DIETZ, *B.* **47**, 3288.

Benzophenon-[3-nitro-phenylhydrazon] $C_{19}H_{15}O_2N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C(C_6H_5)_2$ *(S. 462)*. Braungelbe Nadeln (aus Aceton). F: 138,5° (BUSCH, KUNDER, *B.* **49**, 327). Leicht löslich in Aceton und siedendem Benzol, ziemlich leicht in Äther, löslich in Alkohol. Löslich in alkoh. Kalilauge mit gelber Farbe (B., K.); die Lösung in Aceton wird auf Zusatz von alkoh. Kalilauge grün (CIUSA, *G.* **50** I, 198).

α-Oxo-β-[3-nitro-phenylhydrazono]-α-phenyl-äthan, ω-[3-Nitro-phenylhydrazono]-acetophenon, Phenylglyoxal-ω-[3-nitro-phenylhydrazon] $C_{14}H_{11}O_3N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:CH\cdot CO\cdot C_6H_5$ *(S. 462)*. *B.* Aus β-Oxo-α-[3-nitro-phenylhydrazono]-β-phenyl-propionsäure durch Erhitzen im Vakuum auf 200—210° (CIUSA, *G.* **50** I, 206). — Gibt mit alkoh. Kalilauge eine dunkelrote Färbung.

2-Oxy-4-methoxy-acetophenon-[3-nitro-phenylhydrazon], Päonol-[3-nitro-phenylhydrazon] $C_{15}H_{15}O_4N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C(CH_3)\cdot C_6H_3(OH)\cdot O\cdot CH_3$. Rote Tafeln (aus Eisessig). F: 197° (TORREY, ADAMS, *B.* **43**, 3228). Unlöslich in Natronlauge.

3(oder 5 oder 6)-Brom-2-oxy-4-methoxy-acetophenon-[3-nitro-phenylhydrazon] $C_{15}H_{14}O_4N_3Br = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C(CH_3)\cdot C_6H_2Br(OH)\cdot O\cdot CH_3$. Braunrote Tafeln. F: 208° (TORREY, ADAMS, *B.* **43**, 3228). Unlöslich in Natronlauge.

[l-Arabinose]-[3-nitro-phenylhydrazon] $C_{11}H_{15}O_6N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:CH\cdot [CH(OH)]_3\cdot CH_2\cdot OH$ *(S. 464)*. F: 184° (VAN DER HAAR, *C.* **1917** I, 952).

[l-Rhamnose]-[3-nitro-phenylhydrazon] $C_{12}H_{17}O_6N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:CH\cdot [CH(OH)]_4\cdot CH_3$ *(vgl. S. 464)*. F: 159—160° (VAN DER HAAR, *C.* **1917** I, 952).

[d-Mannose]-[3-nitro-phenylhydrazon] $C_{12}H_{17}O_7N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:CH\cdot [CH(OH)]_4\cdot CH_2\cdot OH$ *(S. 464)*. F: 166—167° (VAN DER HAAR, *C.* **1917** I, 952).

[α-Nitro-benzal]-3-nitro-phenylhydrazin, „Phenylnitroformaldehyd-[3-nitro-phenylhydrazon]" ([3-Nitro-benzolazo]-phenylnitromethan) $C_{13}H_{10}O_4N_4 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C(NO_2)\cdot C_6H_5$. *B.* Aus dem Natriumsalz des Phenylisonitromethans (Ergw. Bd. V, S. 161) und 3-Nitro-benzol-diazoniumsulfat-(1) bei Gegenwart von Natriumacetat in verd. Alkohol unter Kühlung (PONZIO, *G.* **41** I, 790). — Ziegelrote Prismen (aus Alkohol + Chloroform). F: 132° (Zers.). Löslich in Chloroform, sehr schwer löslich in kaltem, schwer in warmem Alkohol, fast unlöslich in Äther und Ligroin. — Liefert beim Kochen mit Kaliumcyanid in verd. Alkohol Phenylglyoxylsäurenitril-[3-nitro-phenylhydrazon].

α-[3-Nitro-phenylhydrazono]-buttersäure, Äthylglyoxylsäure-[3-nitro-phenylhydrazon] $C_{10}H_{11}O_4N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C(C_2H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Aus α-Oxo-buttersäure und

3-Nitro-phenylhydrazin in Essigsäure (NEUBERG, *Bio. Z.* **67**, 126). — Hellgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 189—190° (bei schnellem Erhitzen).

Phenylglyoxylsäurenitril - [3 - nitro - phenylhydrazon], Benzoylcyanid - [3 - nitro-phenylhydrazon], ([3-Nitro-benzolazo]-benzylcyanid) $C_{14}H_{10}O_2N_4 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C(CN)\cdot C_6H_5$. *B.* Aus [α-Nitro-benzal]-3-nitro-phenylhydrazin durch Kochen mit Kaliumcyanid in verd. Alkohol (PONZIO, *G.* **41** I, 790). — Gelbe Prismen (aus Benzol). F: 197—198°. Ziemlich schwer löslich in Benzol, sehr schwer in Alkohol, fast unlöslich in Äther, unlöslich in Ligroin. Löslich in wäßrig-alkoholischen Alkalien mit gelber Farbe.

3-Nitro-phenylhydrazon der festen Cinnamoylameisensäure $C_{16}H_{13}O_4N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C(CO_2H)\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus der festen Cinnamoylameisensäure und 3-Nitrophenylhydrazin (CIUSA, *G.* **50** I, 202). — Gelbrote Nadeln. F: 186°. — $NaC_{16}H_{12}O_4N_3$. Scharlachrote Nadeln. Schwer löslich in Aceton mit orangegelber Farbe, die auf Zusatz von Alkali in Rotbraun umschlägt.

β-Oxo-α-[3-nitro-phenylhydrazono]-β-phenyl-propionsäure ([3 - Nitro - benzolazo]-benzoylessigsäure) $C_{15}H_{11}O_5N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C(CO_2H)\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Einw. von 3-Nitro-benzol-diazoniumsalz auf Benzoylessigsäureäthylester in alkal. Lösung und nachfolgende Verseifung des entstandenen Esters (CIUSA, *G.* **50** I, 206). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 197°. — Liefert beim Erhitzen im Vakuum auf 200—210° Phenylglyoxal-ω-[3-nitro-phenylhydrazon]. — $KC_{15}H_{10}O_5N_3$. Gelbliche Spieße (aus Wasser). Die wäßr. Lösung färbt sich beim Erwärmen mit Alkali rot.

Äthylester $C_{17}H_{15}O_5N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* s. bei der vorhergehenden Verbindung. — Orangegelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 104° (CIUSA, *G.* **50** I, 206). Gibt mit alkoh. Kalilauge eine rote Färbung.

4-Nitro-phenylhydrazin $C_6H_7O_2N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot NH_2$ *(S. 468)*. Elektrische Leitfähigkeit in wäßrig-alkoholischer Natronlauge: HÄGGLUND, *J. Chim. phys.* **10**, 236; *C.* **1911** II, 825. — 4-Nitro-phenylhydrazin liefert mit Milchsäure in wäßr. Lösung Milchsäure-[4-nitrophenylhydrazid], α-[4-Nitro-phenylhydrazino]-propionsäure, Brenztraubensäure-[4-nitrophenylhydrazon] und Methylglyoxal-bis-[4-nitro-phenylhydrazon] (DAKIN, DUDLEY, *J. biol. Chem.* **15**, 130; DA., *Biochem. J.* **10**, 316); Reaktion mit anderen Oxysäuren: DA. Bei der Umsetzung des Hydrochlorids mit Formaldehyd in geringem Überschuß bei Zimmertemperatur erhält man Formaldehyd-[4-nitro-phenylhydrazon], mit viel überschüssigem Formaldehyd in der Wärme eine Verbindung $C_{14}H_{11}O_4N_5$ (s. u.) (ZERNER, *M.* **34**, 957; vgl. BAMBERGER, *B.* **32**, 1807). Reaktion mit Acetylchlormalonsäurediäthylester s. bei diesem, Ergw. Bd. III/IV, S. 279. — Verwendung zur Bestimmung von Aldehyden: FEINBERG, *Am.* **49**, 105.

Verbindung $C_{14}H_{11}O_4N_5$. *B.* Aus 4-Nitro-phenylhydrazin-hydrochlorid und einem großen Überschuß Formaldehyd-Lösung bei ca. 65° (ZERNER, *M.* **34**, 958). — Gelbe Krystalle (aus Benzol). F: ca. 222—225°. — Gibt mit Kalilauge keine Färbung. Beim Kochen mit verd. Schwefelsäure entweicht eine geringe Menge Formaldehyd.

N-Methyl-N-[4(?)-nitro-phenyl]-hydrazin $C_7H_9O_2N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)\cdot NH_2$. *B.* Aus Anthrachinon-mono-[methyl-4(?)-nitro-phenylhydrazon] beim Kochen mit konz. Salzsäure und wenig Alkohol (CHARRIER, *G.* **45** I, 515). — Gelbe prismatische Nadeln (aus Alkohol). F: 142°. — Reduziert FEHLINGsche Lösung und ammoniakalische Silberlösung in der Kälte.

4 - Nitroso - 4′- nitro - hydrazobenzol bezw. Benzochinon - (1.4) - oxim - [4 - nitro-phenylhydrazon] bezw. 4′- Nitro - 4 - hydroxylamino - azobenzol $C_{12}H_{10}O_3N_4 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NO$ bezw. $O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C_6H_4:N\cdot OH$ bezw. $O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot OH$ s. Syst. No. 2188.

N.N′-Bis-[4-nitro-phenyl]-hydrazin, 4.4′-Dinitro-hydrazobenzol $C_{12}H_{10}O_4N_4 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$ *(S. 468)*. *B.* Aus 4.4′-Dinitro-azoxybenzol durch Einw. von Ammoniumhydrosulfid in wäßr. Aceton (WITT, KOPETSCHNI, *B.* **45**, 1138) oder einem Wasser-Alkohol-Aceton-Gemisch (GREEN, BEARDER, *Soc.* **99**, 1967). — Gelbliche acetonhaltige Tafeln (aus Aceton). Gibt beim Erwärmen das Krystallaceton ab und wird dabei tiefgelb (W., K.; G., B.). Zum Schmelz- bezw. Zersetzungspunkt vgl. W., K.; G., B. — Liefert beim Erhitzen in Alkohol auf 170° im Rohr 4.4′-Dinitro-azobenzol, 4.4′-Bis-[4-nitrobenzolazo]-azobenzol, 4-Nitro-anilin und 4′-Nitro-4-amino-azobenzol (W., K., *B.* **45**, 1146). Liefert bei der Einw. von Jod in alkal. Lösung 4.4′-Dinitro-azobenzol (G., B.). Bei der Reduktion mit Titantrichlorid in Eisessig erhält man p-Phenylendiamin (G., B.). Gibt beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure 4.4′-Dinitro-azobenzol und 4-Nitro-anilin (W., K., *B.* **45**, 1149). Beim Erhitzen mit wäßrig-alkoholischer Salzsäure erhält man 4.4′-Dinitro-azobenzol und 4′-Nitro-4-hydroxylamino-azobenzol (Syst. No. 2188) (W., K., *B.* **45**, 1150). Bei der Einw. von 3%iger Natronlauge bei 25° entstehen 4.4′-Dinitro-azobenzol

und 4'-Nitro-4-hydroxylamino-azobenzol (G., B.); bei 100° erhält man an Stelle der letztgenannten Verbindung 4.4'-Bis-[4-nitro-benzolazo]-azobenzol (G., B.). Erhitzt man 4.4'-Dinitro-hydrazobenzol mit Natriumsulfid in verd. Alkohol, so erhält man 4.4'-Diamino-azobenzol und 4.4'-Bis-[4-amino-benzolazo]-azobenzol (W., K., *B.* **45**, 1152). Bei der Einw. von Dimethylsulfat und Kalilauge in Aceton in der Wärme erhält man 4'-Nitro-4-[O.N-dimethyl-hydroxylamino]-azobenzol, 4'-Nitro-4-methylamino-azobenzol, 4.4'-Dinitro-azobenzol und N.N'-Dimethyl-N.N'-bis-[4-nitro-phenyl]-hydrazin (W., K., *B.* **45**, 1140).

N.N'-Dimethyl-N.N'-bis-[4-nitro-phenyl]-hydrazin, 4.4'-Dinitro-N.N'-dimethyl-hydrazobenzol $C_{14}H_{14}O_4N_4 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus 4.4'-Dinitro-hydrazobenzol durch Einw. von Dimethylsulfat und Kalilauge in warmem Aceton, neben anderen Produkten (Witt, Kopetschni, *B.* **45**, 1140, 1145). — Citronengelbe Krystalle (aus Eisessig oder Essigsäureanhydrid). F: 177°. Schwer löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig, unlöslich in Äther. — Gibt beim Kochen mit Natriumhydrosulfid in verd. Alkohol N-Methyl-4-nitro-anilin. Liefert bei der Einw. von 60—70%iger Schwefelsäure Formaldehyd, 4.4'-Dinitro-azobenzol und N-Methyl-4-nitro-anilin.

N.N.N'-Triphenyl-N'-[4-nitro-phenyl]-hydrazin $C_{24}H_{19}O_2N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N(C_6H_5) \cdot N(C_6H_5)_2$. *B.* Aus Tetraphenylhydrazin durch Erhitzen mit Isoamylnitrit (Wieland, Roseeu, *A.* **392**, 189). — Orangerote Tafeln (aus Benzol). F: 145°. — Gibt bei der Reduktion mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure in Alkohol Diphenylamin und 4-Amino-diphenylamin. Bei der Einw. von konz. Schwefelsäure erhält man Diphenylamin, 4-Nitro-diphenylamin(?) und N-Phenyl-N'-[4-nitro-phenyl]-benzidin. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit blauvioletter Farbe.

N.N'-Diphenyl-N.N'-bis-[4-nitro-phenyl]-hydrazin $C_{24}H_{18}O_4N_4 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N(C_6H_5) \cdot N(C_6H_5) \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus Tetraphenylhydrazin durch Einw. von Stickstoffdioxyd in Benzol unter Eiskühlung (Wieland, Roseeu, *A.* **392**, 190). — Rote, acetonhaltige Tafeln (aus Aceton), die beim Aufbewahren zu einem orangegelben Pulver verwittern. F: 168° bis 169°. Sehr leicht löslich in Chloroform, ziemlich leicht in Benzol und Aceton, löslich in Äther, schwer löslich in Alkohol und Gasolin. — Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig in Methanol 4-Amino-diphenylamin. Gibt mit konz. Schwefelsäure N.N'-Bis-[4-nitro-phenyl]-benzidin sowie in geringer Menge 4-Nitro-diphenylamin und eine orangerote Verbindung vom Schmelzpunkt 211°. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist violett.

Formaldehyd-[4-nitro-phenylhydrazon] $C_7H_7O_2N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N:CH_2$ *(S. 468)*. *B.* Zur Bildung vgl. Zerner, *M.* **34**, 958. — Rötliche Nadeln (aus Benzol). F: 181°. — Gibt mit Kalilauge eine rotviolette Färbung.

Propionaldehyd-[4-nitro-phenylhydrazon] $C_9H_{11}O_2N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_2H_5$ *(S. 469)*. Gelbe Nadeln (aus 50%igem Alkohol). Löslich in Benzol und Äther, sehr schwer löslich in Wasser (Harries, *C.* **1916** II, 992).

Aceton-[4-nitro-phenylhydrazon] $C_9H_{11}O_2N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N:C(CH_3)_2$ *(S. 469)*. F: 149°; thermische Analyse des Gemisches mit Diäthylketon-[4-nitro-phenylhydrazon]: Padoa, Foresti, *R. A. L.* [5] **23** II, 90.

Methyläthylketon-[4-nitro-phenylhydrazon] $C_{10}H_{13}O_2N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N:C(CH_3) \cdot C_2H_5$ *(S. 469)*. F: 124—124,5° (Raper, *Biochem. J.* **8**, 325).

Methylpropylketon-[4-nitro-phenylhydrazon] $C_{11}H_{15}O_2N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N:C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 469)*. Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 117° (Dakin, *Am.* **44**, 46).

Diäthylketon-[4-nitro-phenylhydrazon] $C_{11}H_{15}O_2N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N:C(C_2H_5)_2$ *(S. 469)*. F: 139°; thermische Analyse des Gemisches mit Aceton-[4-nitro-phenylhydrazon]: Padoa, Foresti, *R. A. L.* [5] **23** II, 90.

Isovaleraldehyd-[4-nitro-phenylhydrazon] $C_{11}H_{15}O_2N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N:CH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ *(S. 469)*. Gelbe Tafeln. F: 101° (Harries, *C.* **1916** II, 992). Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Aceton, schwer in Wasser.

Äthyl-[γ-chlor-propyl]-keton-[4-nitro-phenylhydrazon] $C_{12}H_{16}O_2N_3Cl = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N:C(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$. Ziegelrote Krystalle (aus Alkohol). F: 106—107° (Wohlgemuth, *C. r.* **159**, 81; *A. ch.* [9] **2**, 414).

Önanthol-[4-nitro-phenylhydrazon] $C_{13}H_{19}O_2N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N:CH \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$. Gelbe Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 73° (Noorduyn, *R.* **38**, 348). Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Wasser.

Methyl-n-hexyl-keton-[4-nitro-phenylhydrazon] $C_{14}H_{21}O_2N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N:C(CH_3) \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$. Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 92—93° (Dakin, *Am.* **44**, 46).

Methyl-isohexyl-keton-[4-nitro-phenylhydrazon] $C_{14}H_{21}O_2N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C(CH_3)\cdot[CH_2]_3\cdot CH(CH_3)_2$. Sehr zersetzliche gelbe Krystalle. F: 83° (WINDAUS, RESAU, *B.* 46, 1248).

Methyl-n-nonyl-keton-[4-nitro-phenylhydrazon] $C_{17}H_{27}O_2N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C(CH_3)\cdot[CH_2]_8\cdot CH_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 90—91° (DAKIN, *Am.* 44, 47).

Di-n-hexyl-keton-[4-nitro-phenylhydrazon] $C_{19}H_{31}O_2N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C(CH_2\cdot[CH_2]_4\cdot CH_3)_2$. Braunrote Nadeln (aus Alkohol). F: 97° (PICKARD, KENYON, *Soc.* 101, 629).

Di-n-octyl-keton-[4-nitro-phenylhydrazon] $C_{23}H_{39}O_2N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C(CH_2\cdot[CH_2]_6\cdot CH_3)_2$. Gelbe Blättchen (aus Petroläther). F: 54° (PICKARD, KENYON, *Soc.* 101, 629).

Crotonaldehyd-[4-nitro-phenylhydrazon] $C_{10}H_{11}O_2N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:CH\cdot CH:CH\cdot CH_3$. Bräunliche, bläulichglänzende Nadeln (aus Alkohol). F: 184—185° (WEGSCHEIDER, SPÄTH, *M.* 31, 1027). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Alkohol, Äther und Chloroform.

Hexen-(2)-al-(1)-[4-nitro-phenylhydrazon], „**α.β-Hexylenaldehyd-[4-nitro-phenylhydrazon]**" $C_{12}H_{15}O_2N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:CH\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot C_2H_5$. Rotbraune Blättchen (aus Alkohol). F: 137° (CURTIUS, FRANZEN, *A.* 390, 99).

Isopropylidenaceton-[4-nitro-phenylhydrazon], **Mesityloxyd-[4-nitro-phenylhydrazon]** $C_{12}H_{15}O_2N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C(CH_3)\cdot CH:C(CH_3)_2$. Orangefarbene Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 207° (HARRIES, TÜRK, *A.* 374, 343).

2-Methyl-hepten-(1 und 2)-on-(6)-[4-nitro-phenylhydrazon], **4-Nitro-phenylhydrazon des gewöhnlichen Methylheptenons** $C_{14}H_{19}O_2N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C(CH_3)\cdot[CH_2]_3\cdot C_3H_5$. Hellgelbe Nadeln oder Blättchen (aus verd. Alkohol oder Ligroin + Essigester). F: 103,5—104° (NEUBERG, LEWITE, *Bio. Z.* 91, 266). Leicht löslich außer in Petroläther.

4-Nitro-phenylhydrazon des 1.1.2.5-Tetramethyl-2-acetyl-cyclopentans $C_{17}H_{25}O_2N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C(CH_3)\cdot C_5H_5(CH_3)_4$. Grünlichgelbe Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 134° (RUPE, KLOPPENBURG, *Helv.* 2, 371).

4-Nitro-phenylhydrazon des 1.1.2.5-Tetramethyl-2-propionyl-cyclopentans $C_{18}H_{27}O_2N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C(C_2H_5)\cdot C_5H_5(CH_3)_4$. Gelbgrüne Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 201° (RUPE, KLOPPENBURG, *Helv.* 2, 375). Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

1-Methyl-2-äthyl-cyclopenten-(1)-on-(5)-[4-nitro-phenylhydrazon] $C_{14}H_{17}O_2N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C_5H_4(CH_3)\cdot C_2H_5$. Rote Nadeln. F: 204° (BLAISE, *C. r.* 158, 710).

4-Nitro-phenylhydrazon des 1.1.3-Trimethyl-2-formyl-cyclohexens-(2) (**β-Cyclocitrals**) $C_{16}H_{21}O_2N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_6(CH_3)_3$. Orangefarbene Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 125° (NEUBERG, KERB, *Bio. Z.* 92, 123).

1-Methyl-1-dichlormethyl-2-isopropyl-cyclohexen-(5)-on-(4)-[4-nitro-phenylhydrazon] $C_{17}H_{21}O_2N_3Cl_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C_6H_5(CH_3)(CHCl_2)\cdot CH(CH_3)_2$. Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 185° (v. AUWERS, *B.* 49, 2407). Mäßig löslich.

1-Methyl-1-dichlormethyl-cyclohexadien-(2.5)-on-(4)-[4-nitro-phenylhydrazon] $C_{14}H_{13}O_2N_3Cl_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C_6H_4(CH_3)\cdot CHCl_2$ *(S. 470)*. F: 196° (bei mäßig schnellem Erhitzen) (v. AUWERS, *B.* 49, 2410).

Benzaldehyd-[4-nitro-phenylhydrazon] $C_{13}H_{11}O_2N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_5$ *(S. 470)*. Existiert in einer gelben, einer roten und einer orangefarbenen Modifikation; letztere ist wahrscheinlich als ein Gemisch der gelben und roten Modifikationen aufzufassen (CIUSA, VECCHIOTTI, *R. A. L.* [5] 20 I, 804; *G.* 42 I, 529). Beim Umkrystallisieren des Rohprodukts aus siedendem Alkohol erhält man die orangefarbene Form, die beim Fällen aus warmem Alkohol durch Wasser die gelbe, beim Fällen aus kaltem Alkohol durch Wasser oder beim Krystallisieren aus Formamid die rote Form liefert (C., V.). Die rote Form wird beim Erhitzen auf 140° oder beim Aufbewahren unter verschiedenen Flüssigkeiten gelb (C., V.). Die gelbe Modifikation schmilzt bei 195°, die orangefarbene bei 195—196° (C., V.). Absorptionsspektrum in Alkohol und alkoh. Natronlauge: HEWITT, JOHNSON, POPE, *Soc.* 105, 366. Absorptionsspektrum des Hydrazons, des Natriumsalzes und Kaliumsalzes in Aceton: CIUSA, *G.* 50 I, 195; *R. A. L.* [5] 28 II, 366; C., RASTELLI, *G.* 52 II, 124. — Über die Einw. von Sauerstoff auf die Lösung in Benzol vgl. BUSCH, DIETZ, *B.* 47, 3288. Liefert bei der Reduktion mit $Na_2S_2O_4$ in wäßrig-alkoholischem Ammoniak Benzaldehyd-[4-amino-phenylhydrazon] und geringe Mengen Benzaldehyd-[4-benzalamino-phenylhydrazon] (FRANZEN, v. FÜRST, *B.* 46, 3969). — $KC_{13}H_{10}O_2N_3$. Dunkelviolette Nadeln. Löslich in Methanol, Alkohol und Aceton, unlöslich in Benzol und Petroläther (CIUSA, *G.* 50 I, 200). Wird an

feuchter Luft schnell farblos. — Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol $C_{13}H_{11}O_2N_3 + C_6H_3O_6N_3$. Rote Nadeln. F: 164—165° (C., V., *R. A. L.* [5] **20** II, 382; *G.* **42** I, 563). — Verbindung mit Pikrylchlorid $C_{13}H_{11}O_2N_3 + 2C_6H_2O_6N_3Cl$. Rote Nadeln. F: 132° (C., V., *R. A. L.* [5] **20** II, 379; *G.* **42** I, 559). — Verbindung mit 4-Nitro-anilin $C_{13}H_{11}O_2N_3 + C_6H_6O_2N_2$. Orangegelbe Masse. F: 167° (C., V., *R. A. L.* [5] **20** I, 804 Anm.; *G.* **42** I, 529 Anm.).

2-Nitro-benzaldehyd-[4-nitro-phenylhydrazon] $C_{13}H_{10}O_4N_4 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$ *(S. 470)*. Existiert in einer orangeroten und einer orangegelben Modifikation (Ciusa, Vecchiotti, *R. A. L.* [5] **20** I, 805; *G.* **42** I, 531). Die orangerote Form geht beim Umkrystallisieren aus Alkohol in die orangegelbe Modifikation über, die beim Umkrystallisieren aus Eisessig wieder die orangerote Form liefert (C., V.). Die orangegelbe Form wird beim Erhitzen auf ca. 190° rot; beide Formen schmelzen bei 250—251° (C., V.). Nach Bamberger, Fodor (*B.* **43**, 3335 Anm.) schmilzt die orangegelbe Form bei 257,5—258,5°. Löst sich in wäßrig-alkoholischer Natronlauge mit permanganatroter Farbe (B., F.).

3-Nitro-benzaldehyd-[4-nitro-phenylhydrazon] $C_{13}H_{10}O_4N_4 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$ *(S. 470)*. Existiert in einer orangeroten und einer gelben Modifikation; die orangerote Form geht beim Umkrystallisieren aus verd. Alkohol in die gelbe Modifikation über, die beim Umkrystallisieren aus Eisessig wieder die orangerote Form liefert (Ciusa, Vecchiotti, *R. A. L.* [5] **20** I, 806; *G.* **42** I, 531). Die gelbe Form färbt sich beim Erhitzen auf 130° orangerot bis rot und wird beim Abkühlen wieder gelb. Die orangerote Form schmilzt bei 250—251°, die gelbe bei 248°.

4-Nitro-benzaldehyd-[4-nitro-phenylhydrazon] $C_{13}H_{10}O_4N_4 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$ *(S. 470)*. Existiert in einer ziegelroten und einer orangegelben Modifikation; die ziegelrote Form erhält man beim Umkrystallisieren aus Eisessig, die orangegelbe beim Umkrystallisieren aus verd. Alkohol (Ciusa, Vecchiotti, *R. A. L.* [5] **20** I, 806; *G.* **42** I, 532). Die ziegelrote Form wird beim Erhitzen dunkler, die orangegelbe Form ändert beim Erhitzen die Farbe nicht. Die ziegelrote Modifikation schmilzt bei 247°, die orangegelbe bei 245°.

2.6-Dinitro-benzaldehyd-[4-nitro-phenylhydrazon] $C_{13}H_9O_6N_5 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_3(NO_2)_2$. Rotbraune Krystalle (aus Aceton). F: 207—208° (Zers.) (Reich, Gaigailian, *B.* **46**, 2382). Leicht löslich in Nitrobenzol, ziemlich leicht in Aceton, schwer in Alkohol, Benzol, Chloroform und Eisessig. — Liefert bei der Einw. von wäßrig-alkoholischer Kalilauge 1-[4-Nitro-phenyl]-4-nitro-indazol (Syst. No. 3473).

Acetophenon-[4-nitro-phenylhydrazon] $C_{14}H_{13}O_2N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C(CH_3)\cdot C_6H_5$ *(S. 471)*. *B.* Beim Aufbewahren einer Lösung von Acetophenon-[N-nitroso-phenylhydrazon] in Benzol (Busch, Kunder, *B.* **49**, 331). — Orangegelbe Nadeln. F: 184° (Vecchiotti, *G.* **43** II, 643; *R. A. L.* [5] **22** II, 76). Absorptionsspektrum in Alkohol und alkoh. Natronlauge: Hewitt, Johnson, Pope, *Soc.* **105**, 366.

β-Phenyl-propionaldehyd-[4-nitro-phenylhydrazon], Hydrozimtaldehyd-[4-nitro-phenylhydrazon] $C_{15}H_{15}O_2N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. Gelbe Nadeln (aus Ligroin + Benzol oder aus verd. Alkohol). F: 122—123° (Róna, *Bio. Z.* **67**, 141).

δ-Phenyl-n-valeraldehyd-[4-nitro-phenylhydrazon] $C_{17}H_{19}O_2N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. Hellgelbes Pulver (aus verd. Alkohol). F: 82—84° (v. Braun, Kruber, *B.* **45**, 400).

Äthyl-p-tolyl-acetaldehyd-[4-nitro-phenylhydrazon] $C_{17}H_{19}O_2N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:CH\cdot CH(C_2H_5)\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. Gelbe Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 104° (Blaise, Picoard, *A. ch.* [8] **25**, 275). Schwer löslich in Alkohol.

n-Hexyl-phenyl-keton-[4-nitro-phenylhydrazon] $C_{19}H_{23}O_2N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C(C_6H_5)\cdot [CH_2]_5\cdot CH_3$. Gelbe Nadeln (aus Benzol). F: 127—128° (Colacicchi, *R. A. L.* [5] **19** II, 604).

ζ-Phenyl-önanthol-[4-nitro-phenylhydrazon] $C_{19}H_{23}O_2N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:CH\cdot [CH_2]_6\cdot C_6H_5$. Bräunliches Pulver (aus verd. Alkohol). F: 68—70° (v. Braun, Kruber, *B.* **45**, 401).

Zimtaldehyd-[4-nitro-phenylhydrazon] $C_{15}H_{13}O_2N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:CH\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$ *(S. 471)*. Existiert in einer dunkelroten und einer orangegelben Modifikation; die dunkelrote Form erhält man durch Umkrystallisieren aus Eisessig oder Formamid, die orangegelbe durch Fällen einer Lösung in Alkohol oder Eisessig mit Wasser (Vecchiotti, *G.* **43** II, 640; *R. A. L.* [5] **22** II, 76). Die dunkelrote Form wird beim Erhitzen heller und nimmt beim Abkühlen wieder die ursprüngliche Farbe an. Die dunkelrote Modifikation schmilzt bei 194°, die orangegelbe bei 193°.

Hydrindon-(1)-[4-nitro-phenylhydrazon] $C_{15}H_{13}O_2N_3$ = $O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C$——$CH_2$ / C_6H_4—CH_2. Orangefarbenes Krystallpulver (aus Eisessig). Braunrote Blättchen (aus Xylol). F: 234° bis 235° (v. AUWERS, AUFFENBERG, *B.* **52**, 106). Schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln.

dl - 2 - Methyl - hydrindon - (1) - [4 - nitro - phenylhydrazon] $C_{16}H_{15}O_2N_3$ = $O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C$——$CH\cdot CH_3$ / C_6H_4—CH_2. Braunrote Krystalle (aus Eisessig). F: 167—168° (v. AUWERS, AUFFENBERG, *B.* **52**, 107).

α - Äthyliden - propiophenon - [4 -nitro - phenylhydrazon] $C_{17}H_{17}O_2N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C(C_6H_5)\cdot C(CH_3):CH\cdot CH_3$. Rotgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 136° (BLAISE, HERMAN, *A. ch.* [8] **23**, 530).

ω-Isopropyliden-acetophenon-[4-nitro-phenylhydrazon] $C_{17}H_{17}O_2N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C(C_6H_5)\cdot CH:C(CH_3)_2$. Krystalle (aus Alkohol). F: 132° (BLAISE, HERMAN, *A. ch.* [8] **23**, 531). Leicht löslich in heißem Alkohol.

4 - Nitro - phenylhydrazon des 1 - Methyl - 1 - benzoyl - cyclopropans $C_{17}H_{17}O_2N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C(C_6H_5)\cdot C_3H_4\cdot CH_3$. Orangefarbene Blättchen. F: 112° (HALLER, BENOIST, *C. r.* **154**, 1569). Löslich in Alkohol.

Über ein bei 175° schmelzendes 4-Nitro-phenylhydrazon, dem gleichfalls die Konstitution eines 4-Nitro-phenylhydrazons des 1-Methyl-1-benzoyl-cyclopropans zukommen soll, s. BLAISE, HERMAN, *A. ch.* [8] **23**, 529; vgl. dagegen HALLER, BENOIST.

4-Nitro-phenylhydrazon des 1 - Methyl - 2 - benzoyl - cyclopropans $C_{17}H_{17}O_2N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C(C_6H_5)\cdot C_3H_4\cdot CH_3$. Ziegelrote Prismen (aus Alkohol). F: 109° (WOHLGEMUTH, *A. ch.* [9] **3**, 147). Löslich in Chloroform, leicht löslich in der Hitze, schwer in der Kälte in Alkohol und Benzol, sehr schwer löslich in Methanol und Aceton in der Kälte.

Äthyl-[α-isopropyliden-benzyl]-keton-[4-nitro-phenylhydrazon] $C_{19}H_{21}O_2N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C(C_2H_5)\cdot C(C_6H_5):C(CH_3)_2$. Rotgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 129° (BLAISE, HERMAN, *A. ch.* [8] **23**, 542).

1 - Brom - 2 - jod - inden - (1) - on - (3) - [4 - nitro - phenylhydrazon] $C_{15}H_9O_2N_3BrI$ = $O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C$——$CI$ / C_6H_4—CBr. Rotbraune Nadeln (aus Aceton). F: 212—214° (SIMONIS, KIRSCHTEN, *B.* **45**, 576).

Benzophenon-[4-nitro-phenylhydrazon] $C_{19}H_{15}O_2N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C(C_6H_5)_2$ (*S. 471*). *B.* Aus Benzophenon-[N-nitroso-phenylhydrazon] beim Aufbewahren in Benzol, eisessighaltigem oder salzsäurehaltigem Äther (BUSCH, KUNDER, *B.* **49**, 325, 326). Aus Benzophenon-phenylhydrazon durch Einw. von Stickstofftetroxyd in Äther (B., K.). Aus dem Kaliumsalz des Diphenylisonitromethans durch Einw. von Benzoldiazoniumchlorid in verdünnter wäßriger Lösung in Gegenwart von Natriumacetat unter Kühlung (PONZIO, *G.* **42** I, 526). — Sehr schwer löslich in Petroläther (B., K.).

Fluorenon-[4-nitro-phenylhydrazon] $C_{19}H_{13}O_2N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C<\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_4}{C_6H_4}$. *B.* Aus Fluorenon oder 9.9-Dichlor-fluoren und 4-Nitro-phenylhydrazin in Alkohol (J. SCHMIDT, WAGNER, *B.* **43**, 1801). Das Kaliumsalz des 9-Isonitro-fluorens liefert mit Benzoldiazoniumchlorid in Gegenwart von Natriumacetat in wäßr. Lösung ein amorphes Produkt, das sich beim Aufbewahren allmählich, schneller in wasserhaltiger ätherischer Lösung zu Fluorenon-[4-nitro-phenylhydrazon] umlagert (PONZIO, *G.* **42** II, 56). — Orangegelbe Nadeln (aus Alkohol oder Benzol). F: 269° (SCH., W.), 269° (Zers.) (P.).

2.7 - Dibrom - fluorenon - [4 - nitro - phenylhydrazon] $C_{19}H_{11}O_2N_3Br_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C<\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_3Br}{C_6H_3Br}$. Dunkelgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 274° (J. SCHMIDT, WAGNER, *A.* **387**, 156 Anm.).

2.3.7 - Trinitro - fluorenon - [4 - nitro - phenylhydrazon] $C_{19}H_{10}O_8N_6 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C<\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_2(NO_2)_2}{C_6H_3\cdot NO_2}$. Zersetzt sich, bisweilen explosionsartig, zwischen 170° und 185° (J. SCHMIDT, RETZLAFF, HAID, *A.* **390**, 233). Sehr schwer löslich in siedendem Alkohol.

3 - Phenyl - hydrindon - (1) - [4 - nitro - phenylhydrazon] $C_{21}H_{17}O_2N_3$ = $O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C$——$CH_2$ / C_6H_4—$CH\cdot C_6H_5$. Ziegelrote Krystalle (aus Eisessig). F: 220—221° (v. AUWERS, AUFFENBERG, *B.* **52**, 111). Schwer löslich.

2 - Phenyl - hydrindon - (1) - [4 - nitro - phenylhydrazon] $C_{21}H_{17}O_2N_3$ = $O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C$——$CH\cdot C_6H_5$ / C_6H_4—CH_2. Existiert in 2 Modifikationen: rotes Krystallpulver (aus Eisessig) oder gelbe Blättchen (aus wäßr. Aceton). Beide Formen schmelzen bei 174° (v. AUWERS, AUFFENBERG, *B.* **52**, 109).

Dibenzalaceton-[4-nitro-phenylhydrazon] $C_{23}H_{19}O_2N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C(CH:CH\cdot C_6H_5)_2$. Gelbrote Blätter (aus Benzol). F: 173° (STRAUS, *B.* **51**, 1469). — Geht beim Kochen mit Eisessig in 1-[4-Nitro-phenyl]-5-phenyl-3-styryl-pyrazolin über.

Benzal-cinnamal-aceton-[4-nitro-phenylhydrazon] $C_{25}H_{21}O_2N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C(CH:CH\cdot C_6H_5)\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$. Weinrote Nadeln (aus Eisessig). F: 185° (CIUSA, BERNARDI, *G.* **41** I, 151). Sehr schwer löslich in organischen Lösungsmitteln.

Glyoxal-bis-[4-nitro-phenylhydrazon] $C_{14}H_{12}O_4N_6 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:CH\cdot CH:N\cdot NH\ C_6H_4\cdot NO_2$ *(S. 472)*. *B.* Aus Glyoxal und 4-Nitro-phenylhydrazin in Essigsäure (DAKIN, DUDLEY, *J. biol. Chem.* **15**, 137; CURTIUS, *J. pr.* [2] **95**, 225). — F: 302° (Zers.) (D., D.), 308° (C.).

Methylglyoxal-bis-[4-nitro-phenylhydrazon], Methylglyoxal-[4-nitro-phenylosazon] $C_{15}H_{14}O_4N_6 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:CH\cdot C(:N\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NO_2)\cdot CH_3$ *(S. 472)*. *B.* Aus α.α-Dichlor-aceton und 4-Nitro-phenylhydrazin in warmer verdünnter Schwefelsäure (DAKIN, *Biochem. J.* **11**, 92). Aus Methylglyoxal und 4-Nitro-phenylhydrazin in verd. Essigsäure (DAKIN, DUDLEY, *J. biol. Chem.* **15**, 132). — Löslich in Nitrobenzol und Pyridin (DA., DU.). — Liefert beim Erwärmen mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge eine dunkelblaue Färbung, die über Rot und Violett in Braunrot übergeht (DA., DU.).

Diacetyl - mono - [N - methyl - 4 - nitro - phenylhydrazon] $C_{11}H_{13}O_3N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)\cdot N:C(CH_3)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Diacetyl-mono-methylphenylhydrazon durch Einw. von Salpetersäure (D: 1,4) in Eisessig + Essigsäureanhydrid bei höchstens 30° (DIELS, DÜRST, *B.* **47**, 286). — Dichroitische (orange und blau) Nadeln (aus Benzol) bezw. goldgelbes Pulver. F: 157—158°. Leicht löslich in Chloroform, Eisessig und Aceton, schwer in Methanol, Alkohol und Äther, unlöslich in Petroläther. — Liefert bei der Einw. von Aluminiumamalgam in siedendem wasserhaltigem Äther N-Methyl-p-phenylendiamin. Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure unterhalb 35° erhält man 1-Methyl-5-nitro-2-acetyl-indol.

Glutardialdehyd-bis-[4-nitro-phenylhydrazon] $C_{17}H_{18}O_4N_6 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH:N\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. Krystalle (aus Toluol). F: 160—161° (?) (HARRIES, *B.* **43**, 1194).

Isopropylglyoxal-bis-[4-nitro-phenylhydrazon] $C_{17}H_{18}O_4N_6 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:CH\cdot C(:N\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NO_2)\cdot CH(CH_3)_2$. Scharlachrote Prismen (aus Nitrobenzol + Toluol). F: 295° (Zers.) (DAKIN, DUDLEY, *Soc.* **105**, 2458).

Isobutylglyoxal-bis-[4-nitro-phenylhydrazon] $C_{18}H_{20}O_4N_6 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:CH\cdot C(:N\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NO_2)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$ *(S. 472)*. Scharlachrote Nadeln (aus Nitrobenzol + Toluol). F: 288—290° (Zers.) (DAKIN, DUDLEY, *J. biol. Chem.* **18**, 39).

sek.-Butyl-glyoxal-bis-[4-nitro-phenylhydrazon] $C_{18}H_{20}O_4N_6 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:CH\cdot C(:N\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NO_2)\cdot CH(CH_3)\cdot C_2H_5$. Scharlachrote Prismen (aus Nitrobenzol + Toluol). F: 275—276° (Zers.) (DAKIN, DUDLEY, *Soc.* **105**, 2460).

Bis-[4-nitro-phenylhydrazon] des α.γ-Diacetyl-propans, Heptandion-(2.6)-bis-[4-nitro-phenylhydrazon] $C_{19}H_{22}O_4N_6 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. Goldgelbe Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 182—183° (HARRIES, *B.* **47**, 789).

3.3-Dimethyl-hexandial-(1.6)-bis-[4-nitro-phenylhydrazon] $C_{20}H_{24}O_4N_6 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:CH\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH:N\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. Zinnoberrote Krystalle (aus Alkohol). F: 198—199° (v. AUWERS, LANGE, *A.* **409**, 167).

Mono-4-nitro-phenylhydrazon des 1.1.4-Trimethyl-cyclohexen-(3)-dions-(2.5) bezw. 1.1.4-Trimethyl-cyclohexadien-(2.4)-ol-(3)-ons-(6) $C_{15}H_{17}O_3N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C_6H_3O(CH_3)_3$.

a) Höherschmelzende Form. *B.* Man erhält die höherschmelzende und die niedrigerschmelzende Form aus 1.1.4-Trimethyl-cyclohexen-(3)-dion-(2.5) durch Einw. von 4-Nitro-phenylhydrazin in verd. Salzsäure; Trennung der beiden Formen durch Umkrystallisieren aus Eisessig, aus dem sich die höherschmelzende Form zuerst ausscheidet; beim Verdünnen der Mutterlauge mit Wasser fällt die niedrigerschmelzende Form aus (BAMBERGER, BLANGEY, *A.* **384**, 302). — Braune bis orangerote Nadeln mit bläulichem Metallschimmer (aus Eisessig). Zersetzt sich bei 306—308°. Leicht löslich in heißem Pyridin, sonst schwer löslich. Löslich in heißer Alkalilauge mit schwach violettroter Farbe, die beim Abkühlen verschwindet; auf Zusatz von Alkohol entsteht eine stark violettrote Lösung. Löslich in konz. Schwefelsäure mit dunkelorangeroter Farbe.

b) Niedrigerschmelzende Form. *B.* s. S. 135 bei der höherschmelzenden Form. — Orangegelbe bis orangebraune Blättchen oder Nadeln (aus Toluol). F: 244,5—245,5° (BA., BL.). Leichter löslich als die höherschmelzende Form. Löslich in warmer verdünnter Natronlauge mit tiefviolettroter Farbe, die beim Abkühlen fuchsinrot wird; auf Zusatz von Alkohol wird die Lösung intensiv rotviolett. Löslich in konz. Schwefelsäure mit blutroter Farbe; auf Zusatz von Wasser entsteht ein gelber Niederschlag.

[d - Campher] - chinon - oxim - (2) - [4 - nitro - phenylhydrazon] - (3) $C_{16}H_{20}O_3N_4 = C_8H_{14}<\begin{matrix}C:N\cdot OH\\ C:N\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NO_2\end{matrix}$. *B.* Aus [d-Campher]-chinon-[4-nitro-phenylhydrazon]-(3)-nitrimin-(2) durch Erhitzen mit Hydroxylaminacetat in verd. Alkohol (FORSTER, TROTTER, WEINTROUBE, *Soc.* **99**, 1987). — Braune Nadeln (aus Alkohol). F: 186°. Leicht löslich in heißem Alkohol, Chloroform und Essigester, schwer in siedendem Benzol, unlöslich in Petroläther. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit kirschroter, in alkoh. Ammoniak mit carminroter Farbe.

[d - Campher] - chinon - [4 - nitro - phenylhydrazon] - (3) - semicarbazon - (2) $C_{17}H_{22}O_3N_6 = C_8H_{14}<\begin{matrix}C:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2\\ C:N\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NO_2\end{matrix}$. *B.* Aus [d-Campher]-chinon-[4-nitro-phenylhydrazon]-(3)-nitrimin-(2) durch Erhitzen mit Semicarbazidacetat in verd. Alkohol (FORSTER, TROTTER, WEINTROUBE, *Soc.* **99**, 1987). — Goldgelbe Tafeln (aus Alkohol). F: 250° (Zers.). Leicht löslich in Aceton, schwerer in Chloroform, schwer in Benzol, unlöslich in Petroläther. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit kirschroter, in alkoh. Ammoniak mit braunroter Farbe.

[d - Campher] - chinon - [4 - nitro - phenylhydrazon] - (3) - nitrimin - (2) $C_{16}H_{19}O_4N_5 = C_8H_{14}<\begin{matrix}C:N_2O_2\\ C:N\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NO_2\end{matrix}$. *B.* Aus dem Kaliumsalz der labilen Form des [d-Campher]-nitrimins (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 81) durch Einw. von 4-Nitro-benzoldiazoniumchlorid in wäßriger neutraler Lösung (FORSTER, TROTTER, WEINTROUBE, *Soc.* **99**, 1986). — Gelbe Prismen mit 0,5 C_6H_6 (aus Benzol). Schmilzt benzolhaltig bei 96°, benzolfrei bei 178°. Leicht löslich in Aceton und heißem Benzol, unlöslich in Petroläther. — Liefert beim Erhitzen mit Hydroxylaminacetat in verd. Alkohol [d-Campher]-chinon-oxim-(2)-[4-nitro-phenylhydrazon]-(3); reagiert analog mit Semicarbazidacetat.

α - Oxo - β - [4 - nitro - phenylhydrazono] - α - phenyl - äthan, ω - [4 - Nitro - phenylhydrazono]-acetophenon, Phenylglyoxal-ω-[4-nitro-phenylhydrazon] $C_{14}H_{11}O_3N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:CH\cdot CO\cdot C_6H_5$ *(S. 473)*. *B.* Aus β-Oxo-α-[4-nitro-phenylhydrazono]-β-phenyl-propionsäure (S. 143) durch Erhitzen im Vakuum auf 200—210° (CIUSA, *G.* **50** I, 204). — Dunkelgelbe Schuppen (aus Alkohol oder Xylol). F: 200°. — Gibt mit alkoh. Kalilauge eine rotviolette Färbung.

Phenylglyoxal-bis-[4-nitro-phenylhydrazon], Phenylglyoxal-[4-nitro-phenylosazon] $C_{20}H_{16}O_4N_6 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:CH\cdot C(C_6H_5):N\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Durch Erwärmen von Benzoylcarbinol mit salzsaurem 4-Nitro-phenylhydrazin in Wasser (STRAUS, *A.* **393**, 282 Anm.). Aus Phenylglyoxal und 4-Nitro-phenylhydrazin in Essigsäure (DAKIN, DUDLEY, *J. biol. Chem.* **15**, 138). — Rote Blättchen (aus Pyridin), rote Nadeln (aus Nitrobenzol + Toluol oder Chinolin). F: 310—311° (Zers.) (ST.), 302—304° (DA., DU.). Gibt mit alkoh. Kalilauge eine zuerst rote, dann hellbraune Lösung (DA., DU.).

Methylphenylglyoxal - bis - [4 - nitro - phenylhydrazon], Methylphenylglyoxal-[4-nitro-phenylosazon] $C_{21}H_{18}O_4N_6 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C(C_6H_5)\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Aus α-Brom-propiophenon oder α-Oxy-propiophenon und überschüssigem 4-Nitro-phenylhydrazin-hydrochlorid in siedendem Alkohol (v. AUWERS, *B.* **50**, 1178, 1181). — F: 264° (v. AU., *B.* **50**, 1178; Priv.-Mitt.).

Benzylglyoxal-bis-[4-nitro-phenylhydrazon], Benzylglyoxal-[4-nitro-phenylosazon] $C_{21}H_{18}O_4N_6 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:CH\cdot C(:N\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NO_2)\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. Scharlachrote Nadeln (aus Nitrobenzol + Toluol). F: 275—278° (DAKIN, DUDLEY, *J. biol. Chem.* **18**, 43). Löslich in warmer wäßrig-alkoholischer Natronlauge mit blauer Farbe.

β - Phenäthyl - glyoxal - bis - [4 - nitro - phenylhydrazon], β - Phenäthyl - glyoxal-[4-nitro-phenylosazon] $C_{22}H_{20}O_4N_6 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:CH\cdot C(:N\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NO_2)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. Scharlachrote Nadeln (aus Nitrobenzol und Toluol). F: 269° (Zers.) (DAKIN, DUDLEY, *Soc.* **105**, 2462).

Anthrachinon - mono - [4 - nitro - phenylhydrazon] bezw. [4 - Nitro - benzol] - ⟨1 azo 10⟩-anthranol-(9) $C_{20}H_{13}O_3N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C<\begin{matrix}C_6H_4\\ C_6H_4\end{matrix}>CO$ bezw. $O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C\begin{Bmatrix}C_6H_4\\ C_6H_4\end{Bmatrix}C\cdot OH$ *(S. 473)*. Absorptionsspektrum des freien Hydrazons und des Kaliumsalzes in Alkohol im sichtbaren Gebiet: SIRCAR, *Soc.* **109**, 768, 770.

Anthrachinon-mono-[N-methyl-4(?)-nitro-phenylhydrazon] $C_{21}H_{15}O_3N_3$ = $O_2N\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)\cdot N:C<\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_4}{C_6H_4}>CO$. *B.* Aus Anthrachinon-mono-methylphenylhydrazon durch Einw. von überschüssiger Salpetersäure in Äther unter starker Kühlung (CHARRIER, *G.* **45** I, 514). — Orangerote Blättchen (aus Chloroform + Alkohol). F: 240—241° (Zers.). Löslich in Chloroform, ziemlich leicht löslich in Eisessig und Benzol, fast unlöslich in Ligroin. — Zerfällt beim Kochen mit konzentrierter wäßrig-alkoholischer Salzsäure in Anthrachinon und N-Methyl-N-[4(?)-nitro-phenyl]-hydrazin. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit rotbrauner Farbe.

Mesoxaldialdehydhydrat-bis-[4-nitro-phenylhydrazon] $C_{15}H_{14}O_6N_6$ = $O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:CH\cdot C(OH)_2\cdot CH:N\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. Eine Verbindung vom Schmelzpunkt 178°, der vielleicht diese Konstitution zukommt, wird von HARRIES, TÜRK (*A.* **374**, 352) beschrieben.

Mesoxaldialdehyd-tris-[4-nitro-phenylhydrazon] $C_{21}H_{17}O_6N_9$ = $O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:CH\cdot C(:N\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NO_2)\cdot CH:N\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Aus Mesoxaldialdehyd und salzsaurem 4-Nitro-phenylhydrazin in siedendem Wasser (HARRIES, TÜRK, *A.* **374**, 350). Aus Diisonitrosoaceton durch Erhitzen mit 4-Nitro-phenylhydrazin (H., T.). — Purpurrote Nadeln (aus Eisessig). F: 297° (Zers.).

Bis-[4-nitro-phenylhydrazon] des Bis-[β-oxo-äthyl]-disulfids, „Disulfiddiacetaldehyd-bis-[4-nitro-phenylhydrazon]" $C_{16}H_{16}O_4N_6S_2$ = $O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:CH\cdot CH_2\cdot S\cdot S\cdot CH_2\cdot CH:N\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. Gelbrotes Pulver (aus Äther + Petroläther). F: 176—177° (CURTIUS, *J. pr.* [2] **95**, 373). Leicht löslich in der Hitze in Äther, Aceton und Pyridin, schwerer in Methanol und Alkohol, unlöslich in Benzol und Petroläther.

Aldol-[4-nitro-phenylhydrazon] $C_{10}H_{13}O_3N_3$ = $O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:CH\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_3$. Rötlichgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). Sintert bei 107°, F: 109—111° (WEGSCHEIDER, SPÄTH, *M.* **31**, 1027).

Phenoxymethyl-äthyl-keton-[4-nitro-phenylhydrazon] $C_{16}H_{17}O_3N_3$ = $O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_5$. Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 153° (BLAISE, PICARD, *C. r.* **152**, 269; *A. ch.* [8] **26**, 277).

Cyclohexanol-(2)-on-(1)-[4-nitro-phenylhydrazon] $C_{12}H_{15}O_3N_3$ = $O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(OH)\cdot CH_2}{CH_2 — CH_2}>CH_2$. Orangerote Blättchen (aus Alkohol). F: 146° (Zers.) (WILLSTÄTTER, SONNENFELD, *B.* **46**, 2958).

Anisaldehyd-[4-nitro-phenylhydrazon] $C_{14}H_{13}O_3N_3$ = $O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. Rotviolette Nadeln. F: 160° (CIUSA, VECCHIOTTI, *R. A. L.* [5] **20** I, 806; *G.* **42** I, 532). Löslich in Aceton mit gelber Farbe; auf Zusatz von Wasser fällt ein gelber Niederschlag aus, der sich sofort rot färbt.

α-Oxy-propiophenon-[4-nitro-phenylhydrazon] $C_{15}H_{15}O_3N_3$ = $O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C(C_6H_5)\cdot CH(OH)\cdot CH_3$. *B.* Aus α-Oxy-propiophenon und salzsaurem 4-Nitro-phenylhydrazin in verd. Alkohol in der Kälte (v. AUWERS, *B.* **50**, 1181). — Orangegelbe Nadeln (aus Methanol). F: 179—180°. Ziemlich leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln.

α-Äthoxy-propiophenon-[4-nitro-phenylhydrazon] $C_{17}H_{19}O_3N_3$ = $O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C(C_6H_5)\cdot CH(O\cdot C_2H_5)\cdot CH_3$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen α-Brom-propiophenon und salzsaurem 4-Nitro-phenylhydrazin in Alkohol bei 40° (v. AUWERS, *B.* **50**, 1178). — Hellgelbe Nadeln (aus Methanol). F: 97—98°. Mäßig löslich in Methanol und Alkohol, schwer in Petroläther.

ω-Äthoxy-4-methyl-acetophenon-[4-nitro-phenylhydrazon] $C_{17}H_{19}O_3N_3$ = $O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_5$. F: 80° (BLAISE, PICARD, *C. r.* **152**, 269).

β-Oxy-α.α-dimethyl-propiophenon-[4-nitro-phenylhydrazon] $C_{17}H_{19}O_3N_3$ = $O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C(C_6H_5)\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot OH$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 157° (BLAISE, HERMAN, *A. ch.* [8] **23**, 525).

β-Acetoxy-α.α-dimethyl-propiophenon-[4-nitro-phenylhydrazon] $C_{19}H_{21}O_4N_3$ = $O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C(C_6H_5)\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. Orangegelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 125° (BLAISE, HERMAN, *A. ch.* [8] **23**, 524).

6-Methoxy-2-methyl-hydrindon-(1)-[4-nitro-phenylhydrazon] $C_{17}H_{17}O_3N_3$ =

$$\begin{array}{l} \quad\quad\;\; CH_2 — CH\cdot CH_3 \\ CH_3\cdot O\cdot C_6H_3 — C:N\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NO_2 \end{array}$$

Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 163—164° (v. AUWERS, AUFFENBERG, *B.* **52**, 113).

γ-Oxy-α.β-bis-[4-nitro-phenylhydrazono]-propan, dl-Glycerinaldehyd-[4-nitro-phenylosazon] $C_{15}H_{14}O_5N_6$ = $O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:CH\cdot C(CH_2\cdot OH):N\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.*

Aus dl-Glycerinsäure bei der Einw. von 4-Nitro-phenylhydrazin in Wasser (DAKIN, DUDLEY, *J. biol. Chem.* **15**, 137). — Scharlachrote Nadeln (aus Nitrobenzol + Toluol). F: ca. 315° (Zers.). Schwer löslich in Alkohol und Äther. — Gibt beim Kochen mit alkoh. Natronlauge eine grünlichblaue Lösung, die allmählich über Blau und Violettrot braunrot wird.

2-Oxy-4-methoxy-acetophenon-[4-nitro-phenylhydrazon], Päonol-[4-nitro-phenylhydrazon] $C_{15}H_{15}O_4N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C(CH_3)\cdot C_6H_3(OH)\cdot O\cdot CH_3$. Ziegelrote Krystalle (aus Eisessig). Zersetzt sich bei 235—236° (TORREY, ADAMS, *B.* **43**, 3227).

3 (oder 5 oder 6)-Brom-2-oxy-4-methoxy-acetophenon-[4-nitro-phenylhydrazon] $C_{15}H_{14}O_4N_3Br = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C(CH_3)\cdot C_6H_2Br(OH)\cdot O\cdot CH_3$. Orangefarbene Nadeln (aus Eisessig). Zersetzt sich bei 222° (TORREY, ADAMS, *B.* **43**, 3228).

4-Oxy-3-methoxy-phenylacetaldehyd-[4-nitro-phenylhydrazon], Homovanillin-[4-nitro-phenylhydrazon] $C_{15}H_{15}O_4N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:CH\cdot CH_2\cdot C_6H_3(OH)\cdot O\cdot CH_3$. Dunkelgelbe Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 154,5° (HARRIES, HAARMANN, *B.* **48**, 39; HAR., *B.* **48**, 869).

3.4-Dimethoxy-phenylacetaldehyd-[4-nitro-phenylhydrazon], Homoveratrumaldehyd-[4-nitro-phenylhydrazon] $C_{16}H_{17}O_4N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:CH\cdot CH_2\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$. Prismen (aus verd. Alkohol). F: 159° (HARRIES, HAARMANN, *B.* **48**, 41; HAR., ADAM, *B.* **49**, 1031).

3-Methoxy-4-acetoxy-phenylacetaldehyd-[4-nitro-phenylhydrazon] (?) $C_{17}H_{17}O_5N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:CH\cdot CH_2\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$(?). Hellgelbe Blättchen. F: 179° (HARRIES, HAARMANN, *B.* **48**, 40).

6-Oxy-α-äthoxy-3-methyl-propiophenon-[4-nitro-phenylhydrazon] $C_{18}H_{21}O_4N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C[CH(O\cdot C_2H_5)\cdot CH_3]\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot OH$. *B.* Aus α-Chlor-6-oxy-3-methyl-propiophenon durch Einw. von 4-Nitro-phenylhydrazin-hydrochlorid in Alkohol bei 40° (v. AUWERS, *B.* **50**, 1179). — Goldgelbe Nadeln (aus Benzol + Petroläther oder Alkohol). F: 178—180°. Mäßig löslich in Benzol, schwer in Alkohol. Löslich in wäßrig-alkoholischer Lauge mit blauvioletter Farbe.

2-Oxy-phenylglyoxal-bis-[4-nitro-phenylhydrazon], 2-Oxy-phenylglyoxal-[4-nitro-phenylosazon] $C_{20}H_{16}O_5N_6 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:CH\cdot C(:N\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NO_2)\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Aus Cumaranon (Syst. No. 2385) und salzsaurem 4-Nitro-phenylhydrazin in siedendem verdünntem Alkohol (v. AUWERS, AUFFENBERG, *B.* **52**, 102). — Braunrotes Krystallpulver. F: ca. 265°.

2-Oxy-3-methyl-phenylglyoxal-bis-[4-nitro-phenylhydrazon], 2-Oxy-3-methyl-phenylglyoxal-[4-nitro-phenylosazon] $C_{21}H_{18}O_5N_6 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:CH\cdot C(:N\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NO_2)\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot OH$. *B.* Aus 7-Methyl-cumaranon und salzsaurem 4-Nitro-phenylhydrazin in siedendem verdünntem Alkohol (v. AUWERS, AUFFENBERG, *B.* **52**, 102). — Braunviolettes Krystallpulver. F: ca. 270°.

6-Oxy-3-methyl-phenylglyoxal-bis-[4-nitro-phenylhydrazon], 6-Oxy-3-methyl-phenylglyoxal-[4-nitro-phenylosazon] $C_{21}H_{18}O_5N_6 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:CH\cdot C(:N\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NO_2)\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot OH$. *B.* Aus 5-Methyl-cumaranon und salzsaurem 4-Nitro-phenylhydrazin in siedendem Alkohol (v. AUWERS, *B.* **50**, 1602). — Dunkelrotviolette, metallglänzende Blättchen (aus Aceton). F: 276° (bei langsamem Erhitzen). Schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln.

2-Oxy-4-methyl-phenylglyoxal-bis-[4-nitro-phenylhydrazon], 2-Oxy-4-methyl-phenylglyoxal-[4-nitro-phenylosazon] $C_{21}H_{18}O_5N_6 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:CH\cdot C(:N\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NO_2)\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot OH$. *B.* Aus 6-Methyl-cumaranon und salzsaurem 4-Nitro-phenylhydrazin in siedendem verdünntem Alkohol (v. AUWERS, AUFFENBERG, *B.* **52**, 102). — Rotbraunes Krystallpulver. F: ca. 260°.

Methyl-[6-oxy-3-methyl-phenyl]-diketon-mono-[4-nitro-phenylhydrazon] $C_{16}H_{15}O_4N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C(CO\cdot CH_3)\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot OH$. Diese Konstitution ist vielleicht für die in Syst. No. 2510 als 4-Nitro-phenylhydrazon des 2-Oxy-2.5-dimethylcumaranons abgehandelte Verbindung in Betracht zu ziehen.

Methyl-[6-methoxy-3-methyl-phenyl]-diketon-mono-[4-nitro-phenylhydrazon] $C_{17}H_{17}O_4N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C(CH_3)\cdot CO\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot CH_3$ oder $O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C(CO\cdot CH_3)\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot CH_3$. *B.* Aus α.β-Dioxo-α-[6-methoxy-3-methyl-phenyl]-propan und etwas mehr als 1 Mol salzsaurem 4-Nitro-phenylhydrazin in verd. Alkohol (v. AUWERS, *B.* **47**, 3322). — Gelbe Nadeln (aus wäßr. Aceton oder Alkohol). F: 212—213°.

Methyl-[6-oxy-3-methyl-phenyl]-diketon-bis-[4-nitro-phenylhydrazon] $C_{22}H_{20}O_5N_6 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C(CH_3)\cdot C(:N\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NO_2)\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot OH$. *B.* Die wasserfreie Verbindung entsteht aus 2.5-Dimethyl-cumaranon (Syst. No. 2385), 2-Oxy-2.5-dimethyl-cumaranon (Syst. No. 2510) oder 2-Äthoxy-2.5-dimethyl-cumaranon und salz-

saurem 4-Nitro-phenylhydrazin in heißem Eisessig; in siedendem Alkohol erhält man das Monohydrat, in kaltem Alkohol das Dihydrat (v. AUWERS, *B.* **50**, 1604). Aus 2-Chlor-2.5-dimethyl-cumaranon (Syst. No. 2463) und salzsaurem 4-Nitro-phenylhydrazin in verd. Alkohol (v. AUWERS, SCHÜTTE, *B.* **52**, 84). Das Monohydrat entsteht aus 3-Acetoxy-2.5-dimethyl-cumaron (Syst. No. 2385) und salzsaurem 4-Nitro-phenylhydrazin in siedendem verdünntem Alkohol (v. AU., SCH., *B.* **52**, 83). — Rote Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). F: 255—257° (bei langsamem Erhitzen) (v. AU.). Leicht löslich in Aceton, sonst schwer löslich (v. AU.). — $C_{22}H_{20}O_5N_6 + H_2O$. Scheint in zwei Formen aufzutreten; die eine Form schmilzt bei 266—267° (bei langsamem Erhitzen) und verliert das Wasser bei 150° rasch; die andere schmilzt bei ca. 273° und wird bei 150° noch nicht entwässert; beide Formen werden durch heißen Eisessig in wasserfreies Methyl-[6-oxy-3-methyl-phenyl]-diketon-bis-[4-nitro-phenylhydrazon] übergeführt (v. AU., *B.* **50**, 1588). — $C_{22}H_{20}O_5N_6 + 2H_2O$. Hellziegelroter Niederschlag (v. AU.).

Methyl - [6 - methoxy - 3 - methyl - phenyl] - diketon - bis - [4 - nitro - phenylhydrazon] $C_{23}H_{22}O_5N_6$ = $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N:C(CH_3) \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus α.β-Dioxo-α-[6-methoxy-3-methyl-phenyl]-propan und 2,5 Mol 4-Nitro-phenylhydrazin in siedendem Alkohol (v. AUWERS, *B.* **47**, 3322; **50**, 1594). — Rote Nadeln (aus Nitrobenzol). Schmilzt oberhalb 280°. Sehr schwer löslich.

Äthyl - [6 - oxy - 3 - methyl - phenyl] - diketon - bis - [4 - nitro - phenylhydrazon] $C_{23}H_{22}O_5N_6$ = $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N:C(C_2H_5) \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot OH$. Zur Konstitution vgl. v. AUWERS, *B.* **50**, 1585. — *B.* Aus 5-Methyl-2-äthyl-cumaranon (Syst. No. 2385) und salzsaurem 4-Nitro-phenylhydrazin in Alkohol (v. AU., *B.* **50**, 1607). — Orangefarbene, bläulich schimmernde Nadeln (aus Toluol oder wäßr. Aceton). F: 248—249°. — $C_{23}H_{22}O_5N_6 + H_2O$(?). Rote Krystalle.

Methyl - [6 - oxy - 2.4 - dimethyl - phenyl] - diketon - bis - [4 - nitro - phenylhydrazon] $C_{23}H_{22}O_5N_6$ = $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N:C(CH_3) \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot C_6H_2(CH_3)_2 \cdot OH$. Zur Konstitution vgl. v. AUWERS, *B.* **50**, 1585. — *B.* Aus 2.4.6-Trimethyl-cumaranon und 4-Nitro-phenylhydrazin in siedendem Alkohol (v. AU., *B.* **50**, 1609). — Rubinrote, bläulichviolett glänzende Nadeln (aus Alkohol). F: 281°. Sehr schwer löslich.

Isopropyl - [6 - oxy - 3 - methyl - phenyl] - diketon - bis - [4 - nitro-phenylhydrazon] $C_{24}H_{24}O_5N_6$ = $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N:C[CH(CH_3)_2] \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot OH$. Zur Konstitution vgl. v. AUWERS, *B.* **50**, 1585. — *B.* Aus 5-Methyl-2-isopropyl-cumaranon und 4-Nitro-phenylhydrazin-hydrochlorid in warmem verdünntem Alkohol (v. AU., *B.* **50**, 1607). — Orangerote Krystalle (aus Methanol), die beim Erhitzen auf ca. 200° oder beim Kochen mit Eisessig in eine gelbe Modifikation übergehen. F: 254—255° bei langsamem, 258—259° bei raschem Erhitzen.

3.4.5-Trioxy-benzaldehyd-[4-nitro-phenylhydrazon], Gallusaldehyd-[4-nitro-phenylhydrazon] $C_{13}H_{11}O_5N_3$ = $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_2(OH)_3$. Rotgelbe Nadeln mit 1 H_2O (aus 70%igem Methanol). F: 234—236° (Zers.) bei schnellem Erhitzen (ROSENMUND, ZETZSCHE, *B.* **51**, 600). Leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwer in Chloroform und Äther, fast unlöslich in Benzol, Ligroin und Wasser. Gibt mit Eisenchlorid in Alkohol eine grünstichig-braune Färbung. — Verbindung mit 4-Nitro-phenylhydrazin $C_{13}H_{11}O_5N_3 + 3C_6H_7O_2N_3$. Gelbbraune Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 202—204° (Zers.). Geht bei der Einw. von wäßrig-alkoholischer Salzsäure in Gallusaldehyd-[4-nitro-phenylhydrazon] über.

4-Oxy-3.5-dimethoxy-benzaldehyd-[4-nitro-phenylhydrazon], Syringaaldehyd-[4-nitro-phenylhydrazon] $C_{15}H_{15}O_5N_3$ = $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_2(O \cdot CH_3)_2 \cdot OH$. Gelbe Nadeln (aus 50%iger Essigsäure). F: 216—217° (MAUTHNER, *A.* **395**, 279). Leicht löslich in Äther und Alkohol, schwer in Eisessig, sehr schwer in Ligroin und Petroläther.

3.4.5-Triacetoxy-benzaldehyd-[4-nitro-phenylhydrazon] $C_{19}H_{17}O_8N_3$ = $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_2(O \cdot CO \cdot CH_3)_3$. Citronengelbe Krystalle (aus 70%igem Alkohol). F: 186° bis 187° (Zers.) bei raschem Erhitzen (ROSENMUND, ZETZSCHE, *B.* **51**, 598). Löslich in Alkalilauge mit violetter Farbe.

3.4.5-Trimethoxy-acetophenon-[4-nitro-phenylhydrazon] $C_{17}H_{19}O_5N_3$ = $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N:C(CH_3) \cdot C_6H_2(O \cdot CH_3)_3$. Rotbraune Nadeln (aus Alkohol). F: 195—196° (MAUTHNER, *J. pr.* [2] **82**, 279). Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Benzol, unlöslich in Ligroin und Petroläther.

3.4.5 - Trimethoxy - propiophenon - [4 - nitro - phenylhydrazon] $C_{18}H_{21}O_5N_3$ = $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N:C(C_2H_5) \cdot C_6H_2(O \cdot CH_3)_3$. Rotbraune Nadeln (aus Alkohol). F: 170—171° (MAUTHNER, *J. pr.* [2] **92**, 198), 183—184° (korr.) (BOGERT, ISHAM, *Am. Soc.* **36**, 526). Leicht löslich in Alkohol und Benzol, sehr schwer in Ligroin, unlöslich in Petroläther (M.).

3.4.5-Trimethoxy-butyrophenon-[4-nitro-phenylhydrazon] $C_{19}H_{23}O_5N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N:C(C_3H_7) \cdot C_6H_2(O \cdot CH_3)_3$. Dunkelbraunrote Nadeln (aus Alkohol). F: 160° (BOGERT, ISHAM, *Am. Soc.* **36**, 527).

2-Oxy-4-methoxy-phenylglyoxal-bis-[4-nitro-phenylhydrazon], 2-Oxy-4-methoxy-phenylglyoxal-[4-nitro-phenylosazon] $C_{21}H_{18}O_6N_6 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N:CH \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot OH$. *B.* Aus 6-Methoxy-cumaranon (Syst. No. 2402) und salzsaurem 4-Nitro-phenylhydrazin in siedendem verdünntem Alkohol (v. AUWERS, AUFFENBERG, *B.* **52**, 103). — Braunviolettes Krystallpulver. Schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig bei 256° (langsam erhitzt), nach dem Auskochen mit Alkohol bei 264°.

2-Oxy-5-methoxy-phenylglyoxal-bis-[4-nitro-phenylhydrazon], 2-Oxy-5-methoxy-phenylglyoxal-[4-nitro-phenylosazon] $C_{21}H_{18}O_6N_6 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N:CH \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot OH$. *B.* Aus 5-Methoxy-cumaranon und salzsaurem 4-Nitro-phenylhydrazin in siedendem verdünntem Alkohol (v. AUWERS, AUFFENBERG, *B.* **52**, 103). — Rotbraunes Krystallpulver (aus Eisessig). F: 264°.

5.8-Dioxy-2.3-dihydro-naphthochinon-(1.4)-mono-[4-nitro-phenylhydrazon] $C_{16}H_{13}O_5N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N:C_{10}H_6O(OH)_2$. *B.* Aus 1.4.5.8-Tetraoxy-naphthalin (Ergw. Bd. VI, S. 573) und 4-Nitro-phenylhydrazin in Alkohol (WHEELER, EDWARDS, *Am. Soc.* **38**, 391, 1144). — Gelbe Nadeln oder Prismen (aus Aceton). Beginnt sich bei 234° zu zersetzen, bei 241° treten violette Dämpfe auf. Schwer löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

[3.4.5-Trimethoxy-phenyl]-benzyl-keton-[4-nitro-phenylhydrazon], 3.4.5-Trimethoxy-desoxybenzoin-[4-nitro-phenylhydrazon] $C_{23}H_{23}O_5N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N:C(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_2(O \cdot CH_3)_3$. Orangefarbene Nadeln (aus Alkohol). Sintert bei 185°, F: 194° (BOGERT, ISHAM, *Am. Soc.* **36**, 529).

[d-Lyxose]-[4-nitro-phenylhydrazon] $C_{11}H_{15}O_6N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N:CH \cdot [CH(OH)]_3 \cdot CH_2 \cdot OH$ *(S. 476).* F: 172° (korr.) (LEVENE, LA FORGE, *J. biol. Chem.* **18**, 326).

[l-Lyxose]-[4-nitro-phenylhydrazon] $C_{11}H_{15}O_6N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N:CH \cdot [CH(OH)]_3 \cdot CH_2 \cdot OH$. F: 172° (VAN EKENSTEIN, BLANKSMA, *C.* **1914 I**, 965). Leicht löslich in heißem Alkohol, löslich in heißem, schwer löslich in kaltem Wasser.

[d-Manno-β-heptose]-[4-nitro-phenylhydrazon] $C_{13}H_{19}O_8N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N:CH \cdot [CH(OH)]_5 \cdot CH_2 \cdot OH$. Gelbe oder orangefarbene Nadeln (aus Wasser). F: 198°; zersetzt sich bei 203° (PEIRCE, *J. biol. Chem.* **23**, 333). Löslich in Alkohol, fast unlöslich in Äther und Benzol.

Benzaldehyd-[acetyl-(4-nitro-phenyl)-hydrazon] $C_{15}H_{13}O_3N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot N:CH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzaldehyd-[4-nitro-phenylhydrazon] beim Erwärmen mit Acetylchlorid (v. AUWERS, *B.* **50**, 1609). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 174—175°.

N.N'-Diacetyl-N.N'-bis-[4-nitro-phenyl]-hydrazin, 4.4'-Dinitro-N.N'-diacetyl-hydrazobenzol $C_{16}H_{14}O_6N_4 = [O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N(CO \cdot CH_3)-]_2$ *(S. 478).* *B.* Aus 4.4'-Dinitro-hydrazobenzol beim Kochen mit Acetanhydrid unter Luftabschluß (GREEN, BEARDER, *Soc.* **99**, 1968). — Farblose Tafeln (aus Eisessig). F: 188—189° (G., B.), 192° (WITT, KOPETSCHNI, *B.* **45**, 1139).

β-[α-Acetoxy-benzyl]-α.β-diacetyl-4-nitro-phenylhydrazin $C_{19}H_{19}O_6N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzaldehyd-[4-nitro-phenylhydrazon] beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid und etwas Schwefelsäure auf dem Wasserbad (v. AUWERS, *B.* **50**, 1609). — Schuppen (aus Alkohol). F: 154—155°.

α.β.γ.δ-Tetrabrom-α-[4-nitro-phenylhydrazono]-β.γ-dimethyl-butan $C_{12}H_{13}O_2N_3Br_4 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N:CBr \cdot CBr(CH_3) \cdot CBr(CH_3) \cdot CH_2Br$ s. α-[4-Nitro-benzolazo]-α.β.γ.δ-tetrabrom-β.γ-dimethyl-butan, Syst. No. 2092.

β-Benzoyl-4-nitro-phenylhydrazin $C_{13}H_{11}O_3N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ *(S. 479).* *B.* Aus α-Nitroso-β-[α-amino-benzal]-4-nitro-phenylhydrazin durch Kochen mit Wasser, neben [α-Amino-benzal]-4-nitro-phenylhydrazin (PONZIO, GASTALDI, *G.* **41 I**, 795).

β-[α-Imino-benzyl]-4-nitro-phenylhydrazin bezw. [α-Amino-benzal]-4-nitro-phenylhydrazin $C_{13}H_{12}O_2N_4 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot C_6H_5$ bezw. $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N:C(NH_2) \cdot C_6H_5$. *B.* Aus [α-Nitro-benzal]-4-nitro-phenylhydrazin durch Einw. von alkoh. Ammoniak unter Eiskühlung, neben anderen Produkten (PONZIO, *G.* **40 I**, 82). Aus α-Nitroso-β-[α-amino-benzal]-4-nitro-phenylhydrazin durch Kochen mit Wasser, neben β-Benzoyl-4-nitro-phenylhydrazin (P., GASTALDI, *G.* **41 I**, 795). — Rotbraune Nadeln (aus Alkohol oder Wasser), grüne Prismen und rote Tafeln (aus Benzol), rote amorphe Masse (aus den Salzen durch Einw. von Sodalösung) (P.). F: 150—151° (P.). Leicht löslich in warmem Alkohol, etwas löslich in Äther und siedendem Wasser, fast unlöslich

in Petroläther und Ligroin (P.). — Zersetzt sich beim Erhitzen oberhalb des Schmelzpunkts und beim Aufbewahren in alkal. Lösung (P.). Liefert bei der Einw. von salpetriger Säure α-Nitroso-β-[α-amino-benzal]-4-nitro-phenylhydrazin (P., G., *G.* 41 I, 794). Gibt beim Kochen mit Acetanhydrid 1-[4-Nitro-phenyl]-5-methyl-3-phenyl-1.2.4-triazol (P.). — $C_{13}H_{12}O_2N_4$ + HCl. Gelbliche Prismen. F: 245° (Zers.) (P.). Löslich in Alkohol, ziemlich leicht löslich in warmem, sehr schwer in kaltem Wasser (P.). — Oxalat $C_{13}H_{12}O_2N_4 + C_2H_2O_4$. Gelbliche Blättchen. F: 212° (Zers.) (P.). Löslich in Alkohol, schwer löslich in kaltem, ziemlich leicht in warmem Wasser.

β-[α-Phenylimino-benzyl]-4-nitro-phenylhydrazin bezw. **[α-Anilino-benzal]-4-nitro-phenylhydrazin** $C_{19}H_{16}O_2N_4 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot NH\cdot C(C_6H_5){:}N\cdot C_6H_5$ bezw. $O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N{:}C(C_6H_5)\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus [α-Nitro-benzal]-4-nitro-phenylhydrazin durch Erwärmen mit Anilin in Alkohol (PONZIO, *G.* 40 II, 156). — Braune Nadeln (aus Benzol). F: 180—181°. Löslich in der Wärme, schwer löslich in der Kälte in Benzol, Alkohol und Chloroform, schwer in Äther, unlöslich in Ligroin.

[α-Nitro-benzal]-4-nitro-phenylhydrazin, **„Phenylnitroformaldehyd-[4-nitro-phenylhydrazon]"**, **([4-Nitro-benzolazo]-phenylnitromethan)** $C_{13}H_{10}O_4N_4 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N{:}C(NO_2)\cdot C_6H_5$ *(S. 479)*. *B.* {Durch Umlagerung der aus Benzoldiazoniumacetat und Phenyldinitromethankalium erhältlichen gelben Verbindung $C_{13}H_{10}O_4N_4$ .... (PONZIO, ... *G.* 39 II, 537}; vgl. auch P., *G.* 40 I, 80). — Liefert bei der Einw. von alkoh. Ammoniak unter Eiskühlung 1.4-Bis-[4-nitro-phenyl]-3.6-diphenyl-1.4-dihydro-1 2.4.5-tetrazin (Syst. No. 4026) und [α-Amino-benzal]-4-nitro-phenylhydrazin (P., *G.* 40 I, 82). Beim Erwärmen mit Hydrazinhydrat in Alkohol entsteht 2-[4-Amino-phenyl]-5-phenyl-tetrazol (P., MACCIOTTA, *G.* 44 II, 67). Mit Kaliumcyanid in siedendem verdünntem Alkohol erhält man Benzoylcyanid-[4-nitro-phenylhydrazon] (P., *G.* 41 I, 791). Beim Erwärmen mit Anilin in Alkohol erhält man [α-Anilino-benzal]-4-nitro-phenylhydrazin (P., *G.* 40 II, 156).

[4-Nitro-phenylhydrazono]-[4-nitro-phenyl]-nitromethan $C_{13}H_9O_6N_5 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N{:}C(NO_2)\cdot C_6H_4\cdot NO_2$ s. [4-Nitro-benzolazo]-[4-nitro-phenyl]-nitromethan, Syst. No. 2092.

$N^{\alpha}.N^{\beta'}$-Bis-[4-nitro-phenyl]-N^{β}-benzal-benzhydrazidin („Dinitrodehydrobenzalphenylhydrazon") $C_{26}H_{20}O_4N_6 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N{:}C(C_6H_5)\cdot N(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot N{:}CH\cdot C_6H_5$ *(S. 479)*. Liefert beim Erhitzen mit Benzoylchlorid auf 130—135° eine Verbindung $C_{40}H_{30}O_4N_6$ (F: 259°) (CIUSA, TOSCHI, *R. A. L.* [5] 22 II, 493).

N.N'-Dibenzoyl-N.N'-bis-[4-nitro-phenyl]-hydrazin, **4.4'-Dinitro-N.N'-dibenzoyl-hydrazobenzol** $C_{26}H_{18}O_6N_4 = [O_2N\cdot C_6H_4\cdot N(CO\cdot C_6H_5)-]_2$. Über eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, vgl. S. 68.

[4-Nitro-phenylhydrazono]-nitroessigsäureäthylester, **Nitroglyoxylsäure-äthylester-[4-nitro-phenylhydrazon]** (**[4-Nitro-benzolazo]-nitroessigsäureäthylester**) $C_{10}H_{10}O_6N_4 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N{:}C(NO_2)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4-Nitro-benzoldiazoniumhydroxyd und Nitroessigsäureäthylester in Alkohol (K. H. MEYER, WERTHEIMER, *B.* 47, 2383). — Nadeln (aus Gasolin). F: 152° (Zers.). Löslich in Benzol und Chloroform mit gelber, in Methanol, Alkohol und Aceton mit roter Farbe; die roten Lösungen werden auf Zusatz von Säuren gelb. Löslich in Alkalien mit tiefroter Farbe. — Verhalten gegen Brom: M., W.

Glykolsäure-[4-nitro-phenylhydrazid] $C_8H_9O_4N_3$ $O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Beim Erwärmen von Glykolsäure mit 4-Nitro-phenylhydrazin in verd. Alkohol (DAKIN, *Biochem. J.* 10, 314). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 192—194°. Leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol, sehr schwer löslich in Benzol und Chloroform.

α-[4-Nitro-phenylhydrazino]-propionsäure $C_9H_{11}O_4N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Als Nebenprodukt bei der Einw. von 4-Nitro-phenylhydrazin auf Milchsäure in Wasser (DAKIN, DUDLEY, *J. biol. Chem.* 15, 133; DA., *Biochem. J.* 10, 317). — Krystalle (aus Wasser). F: oberhalb 250° (DA., DU.). Ziemlich leicht löslich in Alkohol. Gibt mit Natronlauge eine tiefrote Färbung (DA., DU.). — Liefert bei der Oxydation mit ammoniakalischer Cuprisalz-Lösung Brenztraubensäure-[4-nitro-phenylhydrazon] (DA., DU.).

d-Milchsäure-[4-nitro-phenylhydrazid] $C_9H_{11}O_4N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot CH(OH)\cdot CH_3$. Prismen (aus Alkohol und Toluol). F: 161—163° (DAKIN, *Biochem. J.* 10, 315). $[\alpha]_D^{17}$: —34,5° (in Alkohol; c = 2).

dl-Milchsäure-[4-nitro-phenylhydrazid] $C_9H_{11}O_4N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot CH(OH)\cdot CH_3$. Prismen und Platten (aus Alkohol). F: 165—167° (DAKIN, *Biochem. J.* 10, 315). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Äther, unlöslich in Petroläther.

Glyoxylsäure-[4-nitro-phenylhydrazon] $C_8H_7O_4N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N{:}CH\cdot CO_2H$ *(S. 480)*. Die von H. MEYER (*B.* 37, 3592) als Glyoxylsäuremethylester-[4-nitro-phenylhydrazon] beschriebene Verbindung ist von BUSCH, RENNER (*B.* 66, 1770) als

Glyoxylsäure-[4-nitro-phenylhydrazon] erkannt worden. — Gelbe Nadeln (aus Methanol). Wird oberhalb 170° dunkelrot bis schwarz, zersetzt sich oberhalb 260° (B., R.). Ziemlich leicht löslich in Aceton, löslich in siedendem Alkohol und siedendem Wasser, schwerer löslich in Benzol und Chloroform (B., R.). Geht bei wiederholtem Umkrystallisieren in eine schwerer lösliche Modifikation über (DAKIN, DUDLEY, *J. biol. Chem.* **15**, 137). Löslich in Natronlauge mit hellroter Farbe (DA., DU.).

Brenztraubensäure - [4 - nitro - phenylhydrazon] $C_9H_9O_4N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C(CH_3)\cdot CO_2H$ *(S. 481)*. *B.* Bei längerem Aufbewahren von Milchsäure mit 4-Nitro-phenylhydrazin in Wasser (DAKIN, DUDLEY, *J. biol. Chem.* **15**, 131; DA., *Biochem. J.* **10**, 316). Aus α-[4-Nitro-phenylhydrazino]-propionsäure durch Oxydation mit einem Cuprisalz in ammoniakalischer Lösung (DA., DU., *J. biol. Chem.* **15**, 133). — F: 219—220° (FERNBACH, SCHOEN, *C. r.* **158**, 1720), 223—225° (DA., DU.). Gibt mit Natronlauge eine hellrote Färbung (DA., DU.).

Succinaldehydsäure-[4-nitro-phenylhydrazon] $C_{10}H_{11}O_4N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ *(S. 481)*. Rotgelbe (HARRIES, *B.* **45**, 2585) bezw. rotviolette (CARRIÈRE, *C. r.* **154**, 1174) Nadeln. F: 177° (H.), 180—181° (C.), 185—187° (DAKIN, *Biochem. J.* **11**, 84).

Butyrylameisensäure-[4-nitro-phenylhydrazon] $C_{11}H_{13}O_4N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C(CH_2\cdot C_2H_5)\cdot CO_2H$. Braune Nadeln (aus Eisessig). F: 205° (MAQUENNEscher Block) (BLAISE, *C. r.* **157**, 1443; *Bl.* [4] **19**, 17).

Brenzweinsäurehalbaldehyd-[4-nitro-phenylhydrazon] $C_{11}H_{13}O_4N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:CH\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. F: 198° (MAQUENNEscher Block) (BLAISE, *C. r.* **153**, 73).

Brenzweinsäurehalbaldehyd-äthylester-[4-nitro-phenylhydrazon] $C_{13}H_{17}O_4N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:CH\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. F: 89° (BLAISE, *C. r.* **153**, 73).

β-Methyl-lävulinsäure-[4-nitro-phenylhydrazon] $C_{12}H_{15}O_4N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C(CH_3)\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. Goldgelbe Nadeln (aus Äther). F: 168—169° (PAULY, GILMOUR, WILL, *A.* **403**, 146).

β-Methyl-lävulinsäure-methylester-[4-nitro-phenylhydrazon] $C_{13}H_{17}O_4N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C(CH_3)\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. Goldgelbe Prismen (aus Methanol). F: 147° (PAULY, GILMOUR, WILL, *A.* **403**, 148).

γ-Propionyl-buttersäure-[4-nitro-phenylhydrazon] $C_{13}H_{17}O_4N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. Braune Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 123° (BLAISE, KOEHLER, *Bl.* [4] **7**, 658). Leicht löslich in heißem Alkohol.

α.β - Dimethyl - lävulinsäure - [4 - nitro-phenylhydrazon] $C_{13}H_{17}O_4N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C(CH_3)\cdot CH(CH_3)\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. Gelbe Täfelchen (aus Toluol). F: 121—123° (Zers.) (WILLSTÄTTER, BROSSA, *B.* **44**, 2194). Leicht löslich in Alkohol und Äther.

β-n-Valeryl-propionsäure-[4-nitro-phenylhydrazon] $C_{14}H_{19}O_4N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C(CH_2\cdot CH_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. Hellgelbes Krystallpulver (aus Eisessig). F: 152° (MAQUENNEscher Block) (BLAISE, KOEHLER, *Bl.* [4] **7**, 227).

Azelainaldehydsäure-[4-nitro-phenylhydrazon] $C_{15}H_{21}O_4N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:CH\cdot [CH_2]_7\cdot CO_2H$. Gelbe Nadeln oder Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 129—130° (HARRIES, *A.* **374**, 365). Löslich in Aceton, in der Wärme in Benzol, Petroläther, Alkohol und Essigsäure.

δ-Propionyl-önanthsäure-[4-nitro-phenylhydrazon] $C_{16}H_{23}O_4N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C(C_2H_5)\cdot CH(C_2H_5)\cdot [CH_2]_3\cdot CO_2H$. Gelbe Krystalle (aus Essigsäure). F: 73° (Quecksilberbad), 83—84° (unscharf, bei langsamem Erhitzen) (BLAISE, KOEHLER, *Bl.* [4] **7**, 719).

β-Acetyl-acrylsäuremethylester-[4-nitro-phenylhydrazon] $C_{12}H_{13}O_4N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C(CH_3)\cdot CH:CH\cdot CO_2\cdot CH_3$. Nadeln. F: 227—228° (RINKES, VAN HASSELT, *C.* **1916** II, 390; vgl. R., v. H., *C.* **1917** I, 208).

4 - Nitro - phenylhydrazon des „Anhydrodiacetylvaleriansäuremethylesters" (Ergw. Bd. X, S. 302) $C_{16}H_{19}O_4N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C_6H_6(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. Gelbbraune Nadeln (aus Alkohol). F: 173° (HARRIES, ADAM, *B.* **49**, 1036).

Phenylglyoxylsäure-[4-nitro-phenylhydrazon] $C_{14}H_{11}O_4N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C(C_6H_5)\cdot CO_2H$. Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 163—165° (DAKIN, DUDLEY, *J. biol. Chem.* **15**, 139). Leicht löslich in verd. Alkohol. Löslich in Natronlauge mit hellroter Farbe.

Phenylglyoxylsäurenitril-[4-nitro-phenylhydrazon], Benzoylcyanid - [4 - nitro-phenylhydrazon] ([4-Nitro-benzolazo]-benzylcyanid) $C_{14}H_{10}O_2N_4 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C(C_6H_5)\cdot CN$ *(S. 482)*. *B.* Aus „Phenylnitroformaldehyd-[4-nitro-phenylhydrazon]" durch Erwärmen mit Kaliumcyanid in verd. Alkohol (PONZIO, *G.* **41** I, 791).

ω-[4-Nitro-phenylhydrazono]-ω-nitro-acetophenon $C_{14}H_{10}O_5N_4 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C(NO_2)\cdot CO\cdot C_6H_5$ s. ω-[4-Nitro-benzolazo]-ω-nitro-acetophenon, Syst. No. 2092.

δ-Benzoyl-n-valeriansäure-[4-nitro-phenylhydrazon] $C_{18}H_{19}O_4N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N:C(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 187° (v. AUWERS, TREPPMANN, *B.* **48**, 1218).

γ-Benzoyl-n-capronsäureäthylester-[4-nitro-phenylhydrazon] $C_{21}H_{25}O_4N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N:C(C_6H_5) \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Dunkelorangegelbe Krystalle. F: 205° (HALLER, BAUER, *C. r.* **153**, 151).

4-Nitro-phenylhydrazon der festen Cinnamoylameisensäure $C_{16}H_{13}O_4N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N:C(CO_2H) \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$. Ziegelrote Nadeln. F: 180° (CIUSA, BERNARDI, *G.* **41** I, 154). — $NaC_{16}H_{12}O_4N_3$. Ziegelrote Schuppen (aus Wasser) (C., *G.* **49** I, 166). — $Na_2C_{16}H_{11}O_4N_3$. Violette, metallischglänzende Nadeln (C., *G.* **50** I, 201).

Cinnamalbrenztraubensäure-[4-nitro-phenylhydrazon] $C_{18}H_{15}O_4N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N:C(CO_2H) \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$. Kirschrote Nadeln (aus Pyridin + Alkohol). F: 215° (CIUSA, BERNARDI, *G.* **41** I, 153). Sehr schwer löslich in organischen Lösungsmitteln außer in Pyridin.

Cinnamalbrenztraubensäureäthylester-[4-nitro-phenylhydrazon] $C_{20}H_{19}O_4N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N:C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$. Dunkelrote Krystalle. F: 199° bis 201° (CIUSA, BERNARDI, *G.* **41** I, 154).

Mesoxalaldehydsäure-bis-[4-nitro-phenylhydrazon], Glyoxalcarbonsäure-bis-[4-nitro-phenylhydrazon], „Oxybrenztraubensäure-[p-nitro-phenylosazon]" $C_{15}H_{12}O_6N_6 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N:CH \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot CO_2H$. Ziegelrotes Krystallpulver; F: 260° (BERL, FODOR, *C.* **1910** II, 1039). Nadeln (aus Nitrobenzol); wird bei ca. 270° dunkler, F: 310° (korr.; Zers.) (DAKIN, *Biochem. J.* **13**, 418). Leicht löslich in Pyridin (D.), schwer in anderen organischen Lösungsmitteln (B., F.; D.). Löslich in alkoh. Natronlauge mit blauer Farbe (D.).

Mesoxalaldehydsäure-amid-bis-[4-nitro-phenylhydrazon] $C_{15}H_{13}O_5N_7 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N:CH \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Durch Oxydation von Asparagin mit dem Natriumsalz des p-Toluolsulfonsäurechloramids und Behandlung des Reaktionsprodukts mit 4-Nitro-phenylhydrazin-hydrochlorid (DAKIN, *Biochem. J.* **11**, 89). — Dunkelrote prismatische Nadeln (aus Nitrobenzol). F: ca. 340°. Sehr schwer löslich in Alkohol und Äther. Löslich in alkoh. Natronlauge mit tiefblauer Farbe.

β-Oxo-α-[4-nitro-phenylhydrazono]-buttersäureäthylester ([4-Nitro-benzolazo]-acetessigsäureäthylester) $C_{12}H_{13}O_5N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N:C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot CH_3$ *(S. 482)*. *B.* Durch Einw. von konz. Salpetersäure auf β-Oxo-α-phenylhydrazono-buttersäureäthylester in Eisessig bei —10° (BÜLOW, HAAS, *B.* **43**, 2662). Aus 4-Nitro-benzoldiazoniumhydroxyd und β-Äthoxy-crotonsäureäthylester in Essigsäure (K. H. MEYER, LENHARDT, *A.* **398**, 69).

β.γ-Bis-[4-nitro-phenylhydrazono]-buttersäure $C_{16}H_{14}O_6N_6 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N:CH \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus d-β-Oxy-glutaminsäure durch Oxydation mit dem Natriumsalz des p-Toluolsulfonsäurechloramids und Umsetzung des Reaktionsproduktes mit 4-Nitro-phenylhydrazin (DAKIN, *Biochem. J.* **12**, 312). Aus γ.γ-Diäthoxy-acetessigsäurediäthylester durch aufeinanderfolgende Einw. von verd. Natronlauge und 4-Nitro-phenylhydrazin (D., *Biochem. J.* **13**, 418). — Braunrote Prismen (aus Nitrobenzol). F: 297—299° (korr.; bei schnellem Erhitzen). Leicht löslich in Pyridin und siedendem Nitrobenzol, sonst fast unlöslich. Löslich in alkoh. Natronlauge mit blauer Farbe.

β.γ-Bis-[4-nitro-phenylhydrazono]-n-valeriansäure, Diacetylcarbonsäure-bis-[4-nitro-phenylhydrazon] $C_{17}H_{16}O_6N_6 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N:C(CH_3) \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Rote Prismen. F: ca. 295° (Zers.) (HARRIES, KIRCHER, *A.* **374**, 356). Schwer löslich.

β-Oxo-α-[4-nitro-phenylhydrazono]-n-capronsäure ([4-Nitro-benzolazo]-butyrylessigsäure) $C_{12}H_{13}O_5N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N:C(CO_2H) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Verseifen des Äthylesters mit alkoh. Natronlauge (WAHL, DOLL, *Bl.* [4] **13**, 271). — Gelbe Krystalle. F: 164°.

Äthylester $C_{14}H_{17}O_5N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N:C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus β-Oxo-n-capronsäure und Natrium-[4-nitro-benzolisodiazotat] (Syst. No. 2193) in Alkohol + Essigsäure unter Eiskühlung (WAHL, DOLL, *Bl.* [4] **13**, 271). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 101°.

β-Oxo-α-[4-nitro-phenylhydrazono]-β-phenyl-propionsäure ([4-Nitro-benzolazo]-benzoylessigsäure) $C_{15}H_{11}O_5N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N:C(CO_2H) \cdot CO \cdot C_6H_5$ *(S. 483)*. F: 210° (Zers.) (CIUSA, *G.* **50** I, 204). — Liefert beim Erhitzen im Vakuum auf 200—210° ω-[4-Nitro-phenylhydrazono]-acetophenon (C.). Gibt mit Hydroxylamin in alkoh. Lösung 5-Oxo-4-[4-nitro-phenylhydrazono]-3-phenyl-isoxazol (Syst. No. 4298) (MEYER, *C. r.* **152**, 611). — $KC_{15}H_{10}O_5N_3$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). Die wäßr. Lösung färbt sich beim

Erwärmen mit Alkalicarbonat erst rot, dann violett (C.). — $K_2C_{15}H_9O_5N_3$. Grüne, goldschimmernde Krystalle. Geht bei der Einw. von viel Wasser in das Monokaliumsalz über (C.).

Äthylester $C_{17}H_{15}O_5N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot C_6H_5$ *(S. 483)*. **F**: 118° (CIUSA, *G.* **50** I, 203).

α' - [4 - Nitro - phenylhydrazono] - α - methyl - glutarsäure, α' - Oxo - α - methyl-glutarsäure-[4-nitro-phenylhydrazon] $C_{12}H_{13}O_6N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. Krystalle (aus Wasser). F: 163° (BLAISE, GAULT, *Bl.* [4] **9**, 464).

Diäthylester $C_{16}H_{21}O_6N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 109—110° (BLAISE, GAULT, *Bl.* [4] **9**, 461).

[4-Nitro-phenylhydrazono]-glutaconsäurediäthylester $C_{15}H_{17}O_6N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH:CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 1 Mol Glutaconsäurediäthylester und 1 Mol 4-Nitro-benzoldiazoniumchlorid bei Gegenwart von Natriumacetat in verd. Alkohol (HENRICH, *A.* **376**, 149). — Gelbes Krystallpulver. F: 109°. Sehr leicht löslich in Äther und Chloroform, leicht in Eisessig, ziemlich leicht in Alkohol, Benzol und Ligroin. Löslich in konz. Schwefelsäure mit orangeroter Farbe.

γ - [4 - Nitro - phenylhydrazono] - α - methyl - tricarballylsäuretriäthylester, Oxalbrenzweinsäuretriäthylester-[4-nitro-phenylhydrazon] $C_{19}H_{25}O_8N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Krystalle (aus verd. Alkohol) (BLAISE, GAULT, *Bl.* [4] **9**, 460).

β - Oxo - α - [4 - nitro - phenylhydrazono] - β - [2 - methoxy - phenyl] - propionsäuremethylester ([4 - Nitro - benzolazo] - 2 - methoxy - benzoylessigsäuremethylester) $C_{17}H_{15}O_6N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C(CO_2\cdot CH_3)\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Methoxy-benzoylessigsäuremethylester und Natrium-[4-nitro-benzolisodiazotat] in Alkohol + Essigsäure (WAHL, SILBERZWEIG, *Bl.* [4] **11**, 62). — Gelbe Krystalle. F: 170°. — Liefert mit Phenylhydrazin 1-Phenyl-5-oxo-4-[4-nitro-phenylhydrazono]-3-[2-methoxy-phenyl]-pyrazolin (Syst. No. 3636).

β - Oxo - α - [4 - nitro - phenylhydrazono] - β - [3 - methoxy - phenyl] - propionsäuremethylester ([4 - Nitro - benzolazo] - 3 - methoxy - benzoylessigsäuremethylester) $C_{17}H_{15}O_6N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C(CO_2\cdot CH_3)\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (WAHL, SILBERZWEIG, *Bl.* [4] **11**, 64). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 155° bis 156°.

β - Oxo - α - [4 - nitro - phenylhydrazono] - β - [4 - methoxy - phenyl] - propionsäure ([4-Nitro-benzolazo]-4-methoxy-benzoylessigsäure) $C_{16}H_{13}O_6N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C(CO_2H)\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. Gelbe Krystalle. F: 236—238° (WAHL, SILBERZWEIG, *Bl.* [4] **11**, 66). Löslich in Alkalien mit roter Farbe.

Methylester $C_{17}H_{15}O_6N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C(CO_2\cdot CH_3)\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Anisoylglyoxylsäuremethylester und 4-Nitro-phenylhydrazin (WAHL, DOLL, *C. r.* **155**, 50). Aus Anisoylessigsäuremethylester und 4-Nitro-benzoldiazoniumsalz (W., SILBERZWEIG, *Bl.* [4] **11**, 66). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 175°.

4 - Oxy - 3.5 - dimethoxy - phenylglyoxylsäure - [4 - nitro - phenylhydrazon] $C_{16}H_{15}O_7N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C(CO_2H)\cdot C_6H_2(O\cdot CH_3)_2\cdot OH$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 225° (Zers.) (MAUTHNER, *A.* **395**, 277). Leicht löslich in warmem Benzol, Alkohol und Eisessig, schwer in Äther, fast unlöslich in Ligroin und Petroläther.

Carbäthoxyaminoacetaldehyd-[4-nitro-phenylhydrazon] $C_{11}H_{14}O_4N_4 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:CH\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt nicht bis 270° (HARRIES, DÜVEL, *B.* **47**, 3346).

4 - Nitro - phenylhydrazon des höherschmelzenden 2 - Benzamino - 1 - methyl-cyclohexanons-(4) $C_{20}H_{22}O_3N_4 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C{<}{CH_2 \text{———} CH_2 \atop CH_2\cdot CH(NH\cdot CO\cdot C_6H_5)}{>}CH\cdot CH_3$. Undeutliche Krystalle. F: ca. 248° (Zers.) (HARRIES, MORRELL, *A.* **410**, 73).

4 - Nitro - phenylhydrazon des 2 - Formamino - 1 - methyl - 4 - acetyl - cyclohexans $C_{16}H_{22}O_3N_4 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C(CH_3)\cdot HC{<}{CH_2 \text{———} CH_2 \atop CH_2\cdot CH(NH\cdot CHO)}{>}CH\cdot CH_3$. Gelbe Nadeln aus Alkohol). Zersetzt sich bei 239° (HARRIES, SMITH, *A.* **410**, 87).

4 - Nitro - phenylhydrazon des 2 - Acetamino - 1 - methyl - 4 - acetyl - cyclohexans $C_{17}H_{24}O_3N_4 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C(CH_3)\cdot HC{<}{CH_2 \text{———} CH_2 \atop CH_2\cdot CH(NH\cdot CO\cdot CH_3)}{>}CH\cdot CH_3$. Hellgelber Niederschlag. F: 229° (Zers.) (HARRIES, SMITH, *A.* **410**, 84).

4-Nitro-phenylhydrazon des 2-Benzamino-1-methyl-4-acetyl-cyclohexans $C_{22}H_{26}O_3N_4 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot HC{<}\begin{array}{l}CH_2 \text{———} CH_2\\ CH_2 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot C_6H_5)\end{array}{>}CH \cdot CH_3$. Gelbe Nadeln (aus Methanol). F: 252° (HARRIES, MORRELL, *A.* **410**, 72).

4-Nitro-phenylhydrazon des 2-Äthoxalylamino-1-methyl-4-acetyl-cyclohexans $C_{19}H_{26}O_5N_4 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot HC{<}\begin{array}{l}CH_2 \text{———} CH_2\\ CH_2 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)\end{array}{>}CH \cdot CH_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 218—219° (Zers.) (HARRIES, SMITH, *A.* **410**, 90).

4-Nitro-phenylhydrazon des 2-Carbäthoxyamino-1-methyl-4-acetyl-cyclohexans $C_{18}H_{26}O_4N_4 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot HC{<}\begin{array}{l}CH_2 \text{———} CH_2\\ CH_2 \cdot CH(NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)\end{array}{>}CH \cdot CH_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 200° (HARRIES, SMITH, *A.* **410**, 92).

4-Dimethylamino-benzaldehyd-[4-nitro-phenylhydrazon] $C_{15}H_{16}O_2N_4 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$. Rote Nadeln (aus Petroläther oder aus Chloroform), grüne Krystalle mit 0,5 C_6H_6 (aus Benzol). F: 186—187° (Zers.) (VECCHIOTTI, *G.* **43** II, 641; *R. A. L.* [5] **22** II, 76). Absorptionsspektrum des Hydrazons und seines Natriumsalzes in Aceton: CIUSA, *R. A. L.* [5] **28** II, 366; *G.* **50** I, 195.

2.7-Diamino-fluorenon-[4-nitro-phenylhydrazon] $C_{19}H_{15}O_2N_5 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C{<}\begin{array}{l}C_6H_3 \cdot NH_2\\ |\\ C_6H_3 \cdot NH_2\end{array}$. Karmoisinrote Nadeln (aus Alkohol). F: 280° (J. SCHMIDT, RETZLAFF, HAID, *A.* **390**, 227).

2-[N-Acetyl-hydroxylamino]-benzaldehyd-[4-nitro-phenylhydrazon] $C_{15}H_{14}O_4N_4 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot N(OH) \cdot CO \cdot CH_3$. Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 120—120,5°; bei weiterem Umkrystallisieren aus Alkohol wurde einmal der Schmelzpunkt 180—181° gefunden (BAMBERGER, *B.* **51**, 622). Sehr leicht löslich in Aceton, sehr schwer in Äther, Chloroform und Benzol, fast unlöslich in Wasser. Löslich in Alkalilauge mit fuchsinroter Farbe.

α-Nitroso-β-[α-imino-benzyl]-4-nitro-phenylhydrazin bezw. α-Nitroso-β-[α-amino-benzal]-4-nitro-phenylhydrazin $C_{13}H_{11}O_3N_5 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N(NO) \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot C_6H_5$ bezw. $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N(NO) \cdot N : C(NH_2) \cdot C_6H_5$. *B.* Aus [α-Amino-benzal]-4-nitro-phenylhydrazin durch Einw. von Kaliumnitrit und Salzsäure oder von Isoamylnitrit und Eisessig oder am besten durch Einw. von Kaliumnitrit und Essigsäure unter Eiskühlung (PONZIO, GASTALDI, *G.* **41** I, 795). — Gelbliche Blättchen (aus wäßr. Aceton). F: 127° (Zers.). Ziemlich leicht löslich in Aceton, fast unlöslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und Eisessig, unlöslich in Petroläther. — Liefert beim Kochen mit Wasser β-Benzoyl-4-nitro-phenylhydrazin und [α-Amino-benzal]-4-nitro-phenylhydrazin. — Gibt mit konz. Schwefelsäure und Phenol eine smaragdgrüne Färbung.

N.N′-Bis-[2-chlor-4-nitro-phenyl]-hydrazin, 2.2′-Dichlor-4.4′-dinitro-hydrazobenzol $C_{12}H_8O_4N_4Cl_2 = O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_3Cl \cdot NO_2$. *B.* Aus 2.2′-Dichlor-4.4′-dinitro-azobenzol durch Reduktion mit Ammoniumhydrosulfid (GREEN, ROWE, *Soc.* **101**, 2452). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol + Aceton). F: 214—215°. Leicht löslich in Aceton, löslich in Eisessig, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Benzol. Löslich in konz. Schwefelsäure mit orangegelber, in Alkalilauge mit blauer Farbe.

β-[α-Imino-benzyl]-2-chlor-4-nitro-phenylhydrazin bezw. [α-Amino-benzal]-2-chlor-4-nitro-phenylhydrazin $C_{13}H_{11}O_2N_4Cl = O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot NH \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot C_6H_5$ bezw. $O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot NH \cdot N : C(NH_2) \cdot C_6H_5$. *B.* Aus [α-Nitro-benzal]-2-chlor-4-nitro-phenylhydrazin durch Einw. von alkoh. Ammoniak (PONZIO, *G.* **40** I, 322). — Rote oder gelbe Nadeln (aus Benzol). Die roten Nadeln werden bei 145° gelb; beide Formen schmelzen bei 167—168°. Schwer löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform, unlöslich in Ligroin und Wasser. — Liefert beim Erhitzen mit Acetanhydrid 1-[2-Chlor-4-nitro-phenyl]-5-methyl-3-phenyl-1.2.4-triazol. — $C_{13}H_{11}O_2N_4Cl + HCl$. Gelbliche Nadeln. F: 278° (Zers.). Löslich in Alkohol, sehr schwer löslich in Wasser, unlöslich in Äther. — Oxalat $C_{13}H_{11}O_2N_4Cl + C_2H_2O_4$. Gelbliche Blättchen. F: 245° (Zers.). Schwer löslich in Wasser, löslich in Alkohol, unlöslich in Äther.

β-[α-Phenylimino-benzyl]-2-chlor-4-nitro-phenylhydrazin bezw. [α-Anilino-benzal]-2-chlor-4-nitro-phenylhydrazin $C_{19}H_{15}O_2N_4Cl = O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot NH \cdot NH \cdot C(:N \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_5$ bezw. $O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot NH \cdot N : C(NH \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_5$. *B.* Aus [α-Nitro-benzal]-2-chlor-4-nitro-phenylhydrazin durch Erwärmen mit Anilin in Alkohol (PONZIO, *G.* **40** II, 157). —

Rote Nadeln (aus Ligroin). F: 162°. Löslich in Äther, ziemlich leicht löslich in warmem Benzol, schwer in Alkohol und Ligroin.

[α-Nitro-benzal]-2-chlor-4-nitro-phenylhydrazin, „Phenylnitroformaldehyd-[2-chlor-4-nitro-phenylhydrazon]“ ([2-Chlor-4-nitro-benzolazo]-phenylnitromethan) $C_{13}H_9O_4N_4Cl = O_2N\cdot C_6H_3Cl\cdot NH\cdot N:C(NO_2)\cdot C_6H_5$ *(S. 487)*. Liefert bei der Einw. von alkoh. Ammoniak [α-Amino-benzal]-2-chlor-4-nitro-phenylhydrazin (PONZIO, *G.* **40** I, 322). Beim Behandeln mit Hydrazinhydrat erhält man 2-[2-Chlor-4-amino-phenyl]-5-phenyltetrazol (Syst. No. 4022) (P., MACCIOTTA, *G.* **44** II, 71). Bei der Einw. von Kaliumcyanid in siedendem verdünntem Alkohol entsteht Phenylglyoxylsäurenitril-[2-chlor-4-nitro-phenylhydrazon] (P., *G.* **41** I, 791).

Phenylglyoxylsäurenitril-[2-chlor-4-nitro-phenylhydrazon], Benzoylcyanid-[2-chlor-4-nitro-phenylhydrazon] ([2-Chlor-4-nitro-benzolazo]-benzylcyanid) $C_{14}H_9O_2N_4Cl = O_2N\cdot C_6H_3Cl\cdot NH\cdot N:C(C_6H_5)\cdot CN$ *(S. 488)*. *B.* Aus [α-Nitro-benzal]-2-chlor-4-nitro-phenylhydrazin durch Einw. von Kaliumcyanid in siedendem verdünntem Alkohol (PONZIO, *G.* **41** I, 791).

2.4-Dinitro-phenylhydrazin $C_6H_6O_4N_4 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot NH\cdot NH_2$ *(S. 489)*. Orangerote Krystalle. F: 198° (GREEN, ROWE, *Soc.* **101**, 2448). — Gibt beim Kochen mit Pikrylchlorid und Calciumcarbonat in Alkohol 2.4.6.2′.4′-Pentanitro-hydrazobenzol (G., R.). Liefert mit Acetessigsäureanilid in siedendem Alkohol einen gelben, in Öl und Wasser unlöslichen Farbstoff, der bei ca. 208° schmilzt (Höchster Farbw., D. R. P. 269665; *C.* **1914** I, 719; *Frdl.* **11**, 452).

N.N′-Bis-[2.4-dinitro-phenyl]-hydrazin, 2.4.2′.4′-Tetranitro-hydrazobenzol $C_{12}H_8O_8N_6 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot NH\cdot NH\cdot C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Suspension von 2.4.2′.4′-Tetranitro-azobenzol in siedendem Wasser (GREEN, ROWE, *Soc.* **101**, 2451). — Gelbe Krystalle (aus Aceton + Alkohol). F: 250°. Löslich in Eisessig, unlöslich in Benzol. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber, in Natronlauge mit blauer Farbe.

Cyclohexanon-[2.4-dinitro-phenylhydrazon] $C_{12}H_{14}O_4N_4 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot NH\cdot N:C_6H_{10}$ *(S. 491)*. *B.* Durch Kochen von 2.4-Dinitro-phenylhydrazin und Cyclohexanon in Alkohol + Essigsäure (CIUSA, *G.* **41** I, 695). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 145°.

Benzophenon-[2.4-dinitro-phenylhydrazon] $C_{19}H_{14}O_4N_4 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot NH\cdot N:C(C_6H_5)_2$ *(S. 491)*. *B.* Aus Benzophenon-[2-nitro-phenylhydrazon] oder Benzophenon-[4-nitro-phenylhydrazon] bei der Einw. von konz. Salpetersäure in Aceton (BUSCH, KUNDER, *B.* **49**, 328). Aus Benzophenon-phenylhydrazon beim Behandeln mit Stickstofftetroxyd in Äther (B., K.). Aus Benzophenon-[N-nitroso-phenylhydrazon] beim Aufbewahren in Alkohol oder beim Aufbewahren in Benzol bei Gegenwart von Isoamylnitrit (B., K.). — F: 231°.

[α-Nitro-benzal]-2.4-dinitro-phenylhydrazin, „Phenylnitroformaldehyd-[2.4-dinitro-phenylhydrazon]“ ([2.4-Dinitro-benzolazo]-phenylnitromethan) $C_{13}H_9O_6N_5 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot NH\cdot N:C(NO_2)\cdot C_6H_5$. *B.* Aus dem Natriumsalz des Phenylisonitromethans und 2.4-Dinitro-benzoldiazoniumsulfat in Gegenwart von Natriumacetat (PONZIO, *G.* **41** I, 792). — Hellbraune Nadeln (aus Chloroform + Alkohol). F: 152° (Zers.). Löslich in Aceton, ziemlich leicht löslich in Chloroform und Benzol in der Wärme, fast unlöslich in Alkohol, unlöslich in Ligroin. — Liefert beim Erwärmen mit Kaliumcyanid in verd. Alkohol Phenylglyoxylsäurenitril-[2.4-dinitro-phenylhydrazon].

Phenylglyoxylsäurenitril-[2.4-dinitro-phenylhydrazon], Benzoylcyanid-[2.4-dinitro-phenylhydrazon] ([2.4-Dinitro-benzolazo]-benzylcyanid) $C_{14}H_9O_4N_5 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot NH\cdot N:C(CN)\cdot C_6H_5$ *(S. 492)*. *B.* Aus [α-Nitro-benzal]-2.4-dinitro-phenylhydrazin durch Erwärmen mit Kaliumcyanid in verd. Alkohol (PONZIO, *G.* **41** I, 792).

2.6-Dinitro-phenylhydrazin $C_6H_6O_4N_4 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot NH\cdot NH_2$. *B.* Aus 2-Chlor-1.3-dinitro-benzol und Hydrazinhydrat in verd. Alkohol (BORSCHE, RANTSCHEFF, *A.* **379**, 171). — Rote Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 144—145°. — Liefert bei der Einw. von Natronlauge 1-Oxy-4-nitro-benztriazol (Syst. No. 3803) und geringe Mengen einer Verbindung vom Schmelzpunkt 145°. — Hydrochlorid. Zinnoberrote Nadeln.

Benzochinon-(1.4)-mono-[2.6-dinitro-phenylhydrazon] $C_{12}H_8O_5N_4 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot NH\cdot N:C_6H_4:O$. Vgl. hierzu 2′.6′-Dinitro-4-oxy-azobenzol $(O_2N)_2C_6H_3\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot OH$, Syst. No. 2112.

4′-Nitroso-2.6-dinitro-hydrazobenzol bezw. Benzochinon-(1.4)-oxim-[2.6-dinitro-phenylhydrazon] bezw. 2′.6′-Dinitro-4-hydroxylamino-azobenzol $C_{12}H_9O_5N_5 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot NH\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NO$ bezw. $(O_2N)_2C_6H_3\cdot NH\cdot N:C_6H_4:N\cdot OH$ bezw. $(O_2N)_2C_6H_3\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot OH$ s. Syst. No. 2188.

2.4.6-Trinitro-phenylhydrazin, Pikrylhydrazin $C_6H_5O_6N_5 = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot NH \cdot NH_2$ *(S. 493)*. *B.* Aus 2.4.6-Trinitro-anisol und Hydrazinhydrat in Alkohol (GIUA, CHERCHI, *G.* **49** II, 155).

N.N-Dimethyl-N'-[2.4.6-trinitro-phenyl]-hydrazin, β.β-Dimethyl-pikrylhydrazin $C_8H_9O_6N_5 = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot NH \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus N.N-Dimethyl-hydrazin und Pikrylchlorid in alkoh. Kalilauge (BACKER, *R.* **31**, 152). — Rote Krystalle (aus Alkohol). F: 136,5°. Leicht löslich in Benzol, schwer in Äther. — Zersetzt sich unter Explosion beim Erhitzen über den Schmelzpunkt.

N-Phenyl-N'-[2.4.6-trinitro-phenyl]-hydrazin, 2.4.6-Trinitro-hydrazobenzol $C_{12}H_9O_6N_5 = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5$ *(S. 493)*. *B.* Aus 2.4.6-Trinitro-anisol und Phenylhydrazin in Alkohol unterhalb 35° (GIUA, CHERCHI, *G.* **49** II, 156). — Tafeln (aus Aceton). F: 181° (Zers.). — Verhalten bei der Einw. von Alkohol und von Eisessig: G., CH.

N-[4-Nitro-phenyl]-N'-[2.4.6-trinitro-phenyl]-hydrazin, 2.4.6.4'-Tetranitro-hydrazobenzol $C_{12}H_8O_8N_6 = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ *(S. 494)*. *B.* Aus 4-Nitrophenylhydrazin und Pikrylchlorid bei Gegenwart von Calciumcarbonat in siedendem Alkohol (GREEN, ROWE, *Soc.* **101**, 2450). — F: 214° (G., R.). Leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwer in Benzol und Äther (G., R.). — Liefert beim Erhitzen mit konz. Salpetersäure 2.4.6.4'-Tetranitro-azobenzol (CIUSA, *G.* **41** I, 694). — Löslich in Alkalilauge mit blauer, in konz. Schwefelsäure mit orangeroter Farbe (G., R.).

N-[2.4-Dinitro-phenyl]-N'-[2.4.6-trinitro-phenyl]-hydrazin, 2.4.6.2'.4'-Pentanitro-hydrazobenzol $C_{12}H_7O_{10}N_7 = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2)_2$ *(S. 494)*. *B.* Aus Pikrylchlorid und 2.4-Dinitro-phenylhydrazin bei Gegenwart von Calciumcarbonat in siedendem Alkohol (GREEN, ROWE, *Soc.* **101**, 2451). — F: 228° (Zers.). Leicht löslich in Aceton, schwer in Alkohol, Äther und Benzol. Löslich in Alkalilauge mit blauer, in konz. Schwefelsäure mit orangegelber Farbe.

N.N'-Bis-[2.4.6-trinitro-phenyl]-hydrazin, N.N'-Dipikryl-hydrazin, 2.4.6.2'.4'.6'-Hexanitro-hydrazobenzol $C_{12}H_6O_{12}N_8 = [(O_2N)_3C_6H_2 \cdot NH-]_2$ *(S. 494)*. Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Methanol, Chloroform, Natriumäthylat-Lösung und methylalkoholischer Salzsäure: HANTZSCH, LISTER, *B.* **43**, 1686.

N-Methyl-N-phenyl-N'-[2.4.6-trinitro-phenyl]-hydrazin, N-Methyl-N-phenyl-N'-pikryl-hydrazin $C_{13}H_{11}O_6N_5 = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot NH \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 2.4.6-Trinitro-anisol und α-Methyl-phenylhydrazin in Alkohol bei ca. 45° (GIUA, CHERCHI, *G.* **49** II, 154; *R. A. L.* [5] **28** II, 235). — Gelbrote bis granatrote Prismen (aus Benzol + Ligroin). F: 153°. Löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform, schwer in Ligroin. Löslich in konz. Schwefelsäure mit dunkelroter, in Alkalien mit dunkelgrüner Farbe.

2.4.6-Trinitro-phenylhydrazon des Cyclohexanons $C_{12}H_{13}O_6N_5 = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot NH \cdot N:C_6H_{10}$ *(S. 495)*. Löslich in Alkalien mit rotbrauner Farbe (CIUSA, *G.* **41** I, 695).

2. Hydrazine $C_7H_{10}N_2$.

1. ***2-Hydrazino-toluol, o-Tolylhydrazin*** $C_7H_{10}N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH_2$ *(S. 496)*. Zersetzt sich beim Erhitzen unter Bildung von o-Toluidin, Toluol, Stickstoff und Ammoniak (CHATTAWAY, ALDRIDGE, *Soc.* **99**, 406). Geschwindigkeit der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure bei 100°: FRANZEN, *J. pr.* [2] **97**, 74. Liefert beim Behandeln mit Salpetersäure (D: 1,48) in Chloroform + Äther auf dem Wasserbad o-Toluoldiazoniumnitrat (CHARRIER, *G.* **45** I, 522). Gibt bei Einw. von Benzoesäure-phenylimid-chlorid in absol. Äther fast ausschließlich N-o-Tolyl-N'-[α-phenylimino-benzyl]-hydrazin (BUSCH, SCHNEIDER, *J. pr.* [2] **89**, 317). — $C_7H_{10}N_2 + HNO_3$. Sintert bei ca. 75°, F: 98—100° (CH., *G.* **45** I, 527).

N-Methyl-N-o-tolyl-hydrazin $C_8H_{12}N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot NH_2$. *B.* Aus Anthrachinon-mono-[methyl-o-tolylhydrazon] durch Einw. von Salpetersäure in Äther (OMARINI, *G.* **45** II, 308) oder von konz. Schwefelsäure (CHARRIER, *G.* **46** I, 367). — Sehr unbeständige Masse (CH.). Färbt sich sofort braun (CH.). — Hydrochlorid. Prismen (CH.).

N.N'-Di-o-tolyl-hydrazin, 2.2'-Dimethyl-hydrazobenzol, o.o'-Hydrazotoluol $C_{14}H_{16}N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ *(S. 497)*. Zur Bildung durch elektrolytische Reduktion von 2-Nitro-toluol vgl. Ges. f. chem. Ind. Basel, D. R. P. 297019; *C.* **1917** I, 716; *Frdl.* **13**, 227. — F: 156° (RASSOW, *J. pr.* [2] **84**, 335). — Geht bei 40-stdg. Kochen mit überschüssigem Dimethylsulfat und Magnesiumoxyd in Benzol in einer Kohlendioxyd-Atmosphäre zu ca. 25% in N-Methyl-N.N'-di-o-tolyl-hydrazin über; daneben entstehen o.o'-Azotoluol, o-Toluidin und andere Produkte (R.).

N-Methyl-N.N'-di-o-tolyl-hydrazin, N.2.2'-Trimethyl-hydrazobenzol $C_{15}H_{18}N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Bei 40-stdg. Kochen von N.N'-Di-o-tolylhydrazin mit überschüssigem Dimethylsulfat und Magnesiumoxyd in Benzol in einer Kohlendioxyd-Atmosphäre (RASSOW, *J. pr.* [2] **84**, 336). — Tafeln (aus Ligroin). F: 84°. Löslich

in Benzol, Ligroin, Äther und Alkohol, schwer löslich in Petroläther, unlöslich in Wasser. — Bleibt beim Aufbewahren an der Luft und am Licht unverändert. Lagert sich in alkoh. Lösung bei allmählicher Einw. von konz. Salzsäure unter Kühlung in N-Methyl-o-tolidin um.

Tetra-o-tolyl-hydrazin $C_{28}H_{28}N_2 = (CH_3 \cdot C_6H_4)_2N \cdot N(C_6H_4 \cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Oxydation von Di-o-tolyl-amin mit Kaliumpermanganat in Aceton bei —15° (WIELAND, SÜSSER, *A.* **392**, 177). — Amorphes Pulver. F: 112° (unscharf). Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Alkohol, Gasolin und Eisessig. Die Lösungen zersetzen sich schon in der Kälte. Die fast farblose Lösung in Benzol färbt sich beim Erwärmen gelbgrün, bei raschem Abkühlen verblaßt die Färbung wieder. — Verhalten beim Aufbewahren der Lösung in Aceton: W., S. — Gibt mit äther. Salzsäure eine intensiv dunkelgrüne Färbung, mit konz. Schwefelsäure eine blaue, mit Eisessig, besonders beim Erwärmen, eine grüne Färbung.

Benzal-o-tolylhydrazin, Benzaldehyd-o-tolylhydrazon $C_{14}H_{14}N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N{:}CH \cdot C_6H_5$ *(S. 497)*. Verhalten beim Erhitzen: CHATTAWAY, CUMMING, WILSDON, *Soc.* **99**, 1953.

Acenaphthenchinon-mono-o-tolylhydrazon $C_{19}H_{14}ON_2 =$ $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N{:}C \overset{}{\underset{OC}{|}}{>}C_{10}H_6$. *B.* Aus Acenaphthenchinon und 1 Mol o-Tolylhydrazin in essigsaurer Lösung (CRUTO, *G.* **45** II, 331). — Rote Nadeln (aus Eisessig). F: 175°. Ziemlich leicht löslich in Eisessig, schwerer in Alkohol, sehr schwer in Äther und Ligroin. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit intensiv blauer Farbe.

Benzil-bis-o-tolylhydrazon, Benzil-o-tolylosazon $C_{28}H_{26}N_4 = [CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N{:}C(C_6H_5)-]_2$. *B.* Aus Benzil und überschüssigem o-Tolylhydrazin in siedendem Eisessig (PADOA, SANTI, *R. A. L.* [5] **19** II, 307; P., *G.* **44** II, 549). — Kanariengelbes Krystallpulver (aus Benzol und Alkohol). F: 170°. Farbänderungen im Licht: P., S.; P.; P., ZAZZARONI, *R. A. L.* [5] **25** I, 809.

Anthrachinon-mono-o-tolylhydrazon $C_{21}H_{16}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N{:}C{<}{}^{C_6H_4}_{C_6H_4}{>}CO$. *B.* Aus o-Toluoldiazoniumchlorid und Anthranol in überschüssiger Kalilauge (OMARINI, *G.* **45** II, 307). — Rote Blättchen (aus Chloroform + Alkohol oder aus Toluol). F: 151—152°. Schwer löslich in Alkohol, in der Hitze leicht in Toluol, Chloroform und Benzol. — Zersetzt sich bei Einw. von Salpetersäure (D: 1,48) in Äther unter Abspaltung von Anthrachinon. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe, die in Weinrot übergeht.

Anthrachinon-mono-[methyl-o-tolylhydrazon] $C_{22}H_{18}ON_2 =$ $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot N{:}C{<}{}^{C_6H_4}_{C_6H_4}{>}CO$. *B.* Aus Anthrachinon-mono-o-tolylhydrazon und Dimethylsulfat in wäßrig-alkoholischer Natronlauge (OMARINI, *G.* **45** II, 307). — Granatrote Prismen (aus Alkohol). F: 126° (O.). Ziemlich leicht löslich in Alkohol, leicht in Chloroform, Benzol und Toluol (O.). — Wird durch Salpetersäure in Äther (O.) oder durch Schwefelsäure (CHARRIER, *G.* **46** I, 367) in N-Methyl-N-o-tolyl-hydrazin und Anthrachinon gespalten. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit blaugrüner Farbe, die über Olivgrün in Gelb übergeht (O.).

Anisil-bis-o-tolylhydrazon, Anisil-o-tolylosazon $C_{30}H_{30}O_2N_4 = [CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N{:}C(C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3)-]_2$. *B.* Durch Kochen von Anisil mit o-Tolylhydrazin in Eisessig (PADOA, SANTI, *R. A. L.* [5] **20** I, 679; P., *G.* **44** II, 550). — Orangegelbe Krystalle (aus Benzol + Alkohol). F: 168°.

[d-Galaktose]-o-tolylhydrazon $C_{13}H_{20}O_5N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N{:}C_6H_{12}O_5$. *B.* Durch Erhitzen von d-Galaktose mit o-Tolylhydrazin in verd. Alkohol auf dem Wasserbad (VAN DER HAAR, *R.* **37**, 109). — Nadeln (aus Alkohol). F: 176°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, schwer in kaltem Alkohol, leicht in Pyridin.

N'-[α-Phenylimino-benzyl]-N-o-tolyl-hydrazin bezw. [α-Anilino-benzal]-o-tolylhydrazin $C_{20}H_{19}N_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot C({:}N \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_5$ bezw. $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N{:}C(NH \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzoesäure-phenylimid-chlorid und o-Tolylhydrazin in absol. Äther (BUSCH, SCHNEIDER, *J. pr.* [2] **89**, 317). — Gelbliche Prismen (aus schwefelwasserstoffhaltigem Alkohol). F: 134—136°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform. — Die alkoh. Lösung färbt sich auf Zusatz von Quecksilberoxyd braunrot.

o-Tolylhydrazin-β-carbonsäureanilid-α-thiocarbonsäureanilid, 4-Phenyl-2-o-tolyl-thiosemicarbazid-carbonsäure-(1)-anilid $C_{21}H_{20}ON_4S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CS \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-Phenyl-2-o-tolyl-thiosemicarbazid und Phenylisocyanat (BUSCH, LIMPACH, *B.* **44**, 1578). — Nadeln. F: 181°. Leicht löslich in Aceton und Eisessig, schwer in Alkohol, sehr schwer in Benzol. — Spaltet beim Schmelzen oder beim Kochen in Eisessig Phenylsenföl ab.

Acetessigsäurenitril-o-tolylhydrazon $C_{11}H_{13}N_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* Durch Verreiben von Diacetonitril mit o-Tolylhydrazin und 30%iger Essigsäure (MICHAELIS, KLAPPERT, *A.* 397, 149). — Nadeln (aus Alkohol). F: 115°. — Liefert beim Kochen mit alkoh. Salzsäure 1-o-Tolyl-5-imino-3-methyl-pyrazolin (Syst. No. 3561).

Lävulinsäure-o-tolylhydrazon $C_{12}H_{16}O_2N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus Lävulinsäure und o-Tolylhydrazin in heißer essigsaurer Lösung (MUNGIOLI, *G.* 45 II, 300). — Prismen (aus Benzol). F: 117°. Zersetzt sich an der Luft. — Liefert beim Erhitzen auf 160—170° 1-o-Tolyl-6-oxo-3-methyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyridazin (Syst. No. 3563).

β-Oxo-α-o-tolylhydrazono-buttersäure (o-Toluolazo-acetessigsäure) $C_{11}H_{12}O_3N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C(CO_2H)\cdot CO\cdot CH_3$ *(S. 502)*. *B.* Durch kurzes Kochen des Äthylesters (s. u.) mit 1%iger Kalilauge (BÜLOW, ENGLER, *B.* 51, 1254). — Grünlichgelbe Nadeln (aus Essigsäure). F: 137—138° (B., E., *B.* 51, 1262). Löst sich in feinverteiltem Zustand in Alkalidicarbonat-Lösung. — Ammoniumsalz. F: 202° (Zers.). Sehr schwer löslich in Alkohol, sehr leicht in wäßr. Pyridin. Gibt mit Pyridin eine gallertartige Masse. — Kaliumsalz. Gelbe Nadeln.

β-Oxo-α-o-tolylhydrazono-buttersäureäthylester (o-Toluolazo-acetessigsäureäthylester) $C_{13}H_{16}O_3N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot CH_3$ *(S. 502)*. *B.* {Aus Acetessigester .... (BÜLOW, SCHAUB, *B.* 41, 2359}; vgl. B., ENGLER, *B.* 51, 1253). — Hellgelbe Krystalle (aus 70%igem Alkohol). F: 52°. Sehr leicht löslich in Aceton, Chloroform und Benzol, leicht in Alkohol, Äther, Paraldehyd und siedendem Ligroin; löslich in siedendem Wasser. — Liefert bei Einw. von konz. Salpetersäure ein Diazoniumnitrat, das sich mit R-Säure zu einem orangeroten Farbstoff verbindet, und ein aus Alkohol in Nadeln krystallisierendes Nitrierungsprodukt; bei Einw. von Salpetersäure auf die Lösung in Eisessig erhält man hauptsächlich β-Oxo-α-[x-nitro-2-methyl-phenylhydrazono]-buttersäureäthylester (S. 151). Die Lösung von β-Oxo-α-o-tolylhydrazono-buttersäureäthylester in Alkohol gibt bei wiederholtem Einleiten von Chlor unter Kühlung [4-Chlor-2-methyl-phenylhydrazono]-chloressigsäureäthylester.

β-Oxo-α-o-tolylhydrazono-buttersäureamid (o-Toluolazo-acetessigsäureamid) $C_{11}H_{13}O_2N_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C(CO\cdot NH_2)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Schütteln des entsprechenden Äthylesters (s. o.) mit wäßrig-alkoholischem Ammoniak (BÜLOW, ENGLER, *B.* 51, 1261). — Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 142°. Sehr leicht löslich in Essigester, heißem Benzol, heißem Aceton und kaltem Chloroform, leicht in Pyridin, ziemlich leicht in siedendem Äther und Tetrachlorkohlenstoff, schwer in Ligroin, unlöslich in wäßr. Pyridin. — Liefert beim Erwärmen mit konz. Salpetersäure auf 45° hauptsächlich β-Oxo-α-[x-nitro-2-methyl-phenylhydrazono]-buttersäureamid (S. 151). Einw. von Chlor auf die Suspension in Alkohol: B., E.

γ-Chlor-β-oxo-α-o-tolylhydrazono-buttersäuremethylester $C_{12}H_{13}O_3N_2Cl = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C(CO_2\cdot CH_3)\cdot CO\cdot CH_2Cl$ *(S. 502)*. Liefert beim Behandeln mit verd. Natronlauge 1-o-Tolyl-pyrazolon-(4)-carbonsäure-(3)-methylester (Syst. No. 3696) (FAVREL, *C. r.* 156, 1913).

[o-Tolylhydrazono-methyl]-malonsäurediäthylester, Formylmalonsäurediäthylester-o-tolylhydrazon bezw. **[o-Tolylhydrazino-methylen]-malonsäurediäthylester** $C_{15}H_{20}O_4N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:CH\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ bezw. $CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot NH\cdot CH:C(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus o-Tolylhydrazin und Äthoxymethylen-malonsäurediäthylester in Äther (MICHAELIS, *A.* 373, 143). — Tafeln (aus Äther), Prismen (aus Alkohol). F: 110°. — Verhalten beim Erhitzen: M., *A.* 373, 142. Liefert beim Kochen mit Natronlauge 1-o-Tolyl-pyrazolon-(5) (Syst. No. 3559).

β-Oxo-α-o-tolylhydrazono-glutarsäure-diäthylester (α-o-Toluolazo-aceton-α.α'-dicarbonsäure-diäthylester) $C_{16}H_{20}O_5N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. $CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. einer Lösung von Aceton-α.α'-dicarbonsäure-diäthylester und Natriumacetat in verd. Alkohol auf in salzsaurer Lösung diazotiertes o-Toluidin (BÜLOW, GÖLLER, *B.* 44, 2839). — Kanariengelbe Prismen (aus verd. Alkohol). F: 80—85° (bei langsamem Erhitzen). Zersetzt sich bei 195°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, schwerer in Ligroin und Tetrachlorkohlenstoff. — Liefert beim Behandeln mit Phenylhydrazin in Eisessig o-Tolylhydrazono-[1-phenyl-pyrazolon-(5)-yl-(3)]-essigsäureäthylester (Syst. No. 3697).

o-Tolylhydrazon des 1.2.2-Trimethyl-cyclopentan-carbonsäure-(1)-[oxalylsäure-(3)-amids] $C_{18}H_{25}O_3N_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C(CO\cdot NH_2)\cdot HC\left\langle\begin{array}{l}C(CH_3)_2\cdot C(CH_3)\cdot CO_2H\\ CH_2\text{——}CH_2\end{array}\right.$ *(S. 504)*.

S. 504, Z. 3 v. o. statt „4-o-Toluolazo" lies „3-o-Toluolazo".

[4-Chlor-2-methyl-phenylhydrazono]-chloressigsäure-äthylester, Oxalsäure-äthylester-[chlorid-(4-chlor-2-methyl-phenylhydrazon)] $C_{11}H_{12}O_2N_2Cl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Einleiten von Chlor in eine gekühlte Lösung von β-Oxo-α-o-tolylhydrazono-buttersäureäthylester in Alkohol (Bülow, Engler, *B.* **51**, 1256). — Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). F: 110°. Leicht löslich in kaltem Tetrachlorkohlenstoff, Aceton, Benzol, Chloroform und Essigester, löslich in heißem Alkohol, siedender 80%iger Essigsäure und Äther, schwerer in Ligroin. — Die siedende Lösung in Alkohol liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und konz. Salzsäure 5-Chlor-2-amino-toluol. Einw. von konz. Salpetersäure und von Salpetersäure in Eisessig: B., E. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist anfangs intensiv gelb, verblaßt schnell und färbt sich allmählich schwach bräunlichgrün, beim Erhitzen auf 100° hellbraun.

CH_3 · C_6H_3(Cl) · $NH \cdot N:CCl \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$

Mesoxalsäure-äthylester-nitril-[4-chlor-2-methyl-phenylhydrazon], [4-Chlor-2-methyl-phenylhydrazono]-cyanessigsäureäthylester $C_{12}H_{12}O_2N_3Cl = CH_3 \cdot C_6H_3Cl \cdot NH \cdot N:C(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Die höherschmelzende Form erhält man aus [4-Chlor-2-methyl-phenylhydrazono]-chloressigsäureäthylester bei Einw. von Kaliumcyanid in starkem Alkohol (Bülow, Engler, *B.* **51**, 1258). Die niedrigerschmelzende Form entsteht bei Einw. von in salzsaurer Lösung bei höchstens 20° diazotiertem 5-Chlor-2-amino-toluol auf Cyanessigsäureäthylester bei Gegenwart von Natriumacetat in verd. Alkohol unterhalb 1° (B., E.). Die höherschmelzende Form bildet sich aus der niedrigerschmelzenden beim Schmelzen oder beim Kochen in Eisessig (B., E., *B.* **51**, 1260). — Niedrigerschmelzende Form. Hellgelbe Krystalle. F: 106,5°. — Höherschmelzende Form. Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 163,5°. Leicht löslich in Pyridin und heißem Benzol, löslich in Aceton, heißem Eisessig und Essigester, schwer löslich in Äther und siedendem Alkohol, sehr schwer in Ligroin. Unverändert mit gelber Farbe löslich in heißen verdünnten Laugen und kalter konzentrierter Schwefelsäure; schwer löslich in kalter konzentrierter Salpetersäure. — Liefert beim Erwärmen mit konz. Salpetersäure auf 40—50° ein bei 121—122° schmelzendes Produkt und ein Diazoniumsalz.

5-Brom-2-hydrazino-toluol, 4-Brom-2-methyl-phenylhydrazin $C_7H_9N_2Br$, s. nebenstehende Formel (*S. 505*). *B.* Durch Diazotieren von 5-Brom-2-amino-toluol und Reduzieren des Diazoniumsalzes mit Zinnchlorür und Salzsäure unter Kühlung (Chattaway, Hodgson, *Soc.* **109**, 582). — Zerfällt in der Hitze in 5-Brom-2-amino-toluol, 3-Brom-toluol, Stickstoff und Ammoniak. Wird durch Fehlingsche Lösung oder alkal. Chromat-Lösung leicht zu 3-Brom-toluol und Stickstoff oxydiert.

CH_3 · C_6H_3(Br) · $NH \cdot NH_2$

Benzaldehyd-[4-brom-2-methyl-phenylhydrazon] $C_{14}H_{13}N_2Br = CH_3 \cdot C_6H_3Br \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-Brom-2-methyl-phenylhydrazin und Benzaldehyd in Alkohol (Chattaway, Hodgson, *Soc.* **109**, 584). — Blaßgelbe Tafeln (aus Alkohol). F: 107,5°. Sehr leicht löslich in Alkohol. — Zersetzt sich beim Aufbewahren schnell zu einer dunkelroten Masse.

2-Nitro-benzaldehyd-[4-brom-2-methyl-phenylhydrazon] $C_{14}H_{12}O_2N_3Br = CH_3 \cdot C_6H_3Br \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus 4-Brom-2-methyl-phenylhydrazin und 2-Nitrobenzaldehyd in Alkohol (Chattaway, Hodgson, *Soc.* **109**, 584). — Rubinrote Prismen (aus Eisessig). F: 185° (Zers.). Ziemlich leicht löslich in siedendem Eisessig.

3-Nitro-benzaldehyd-[4-brom-2-methyl-phenylhydrazon] $C_{14}H_{12}O_2N_3Br = CH_3 \cdot C_6H_3Br \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus 3-Nitro-benzaldehyd und 4-Brom-2-methyl-phenylhydrazin in Alkohol (Chattaway, Hodgson, *Soc.* **109**, 585). — Orangefarbene Nadeln (aus Eisessig). F: 216,5°. Schwer löslich in siedendem Eisessig.

4-Nitro-benzaldehyd-[4-brom-2-methyl-phenylhydrazon] $C_{14}H_{12}O_2N_3Br = CH_3 \cdot C_6H_3Br \cdot NH:N \cdot CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus 4-Nitro-benzaldehyd und 4-Brom-2-methyl-phenylhydrazin in Alkohol (Chattaway, Hodgson, *Soc.* **109**, 585). — Rubinrote Prismen (aus Eisessig). F: 213°. Ziemlich leicht löslich in siedendem Eisessig.

Zimtaldehyd-[4-brom-2-methyl-phenylhydrazon] $C_{16}H_{15}N_2Br = CH_3 \cdot C_6H_3Br \cdot NH \cdot N:CH \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Zimtaldehyd und 4-Brom-2-methyl-phenylhydrazin in Alkohol (Chattaway, Hodgson, *Soc.* **109**, 586). — Orangefarbene Tafeln (aus Alkohol). F: 160°. Leicht löslich in siedendem Alkohol und siedendem Eisessig. Die Lösungen sind orangefarben.

Salicylaldehyd-[4-brom-2-methyl-phenylhydrazon] $C_{14}H_{13}ON_2Br = CH_3 \cdot C_6H_3Br \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Aus Salicylaldehyd und 4-Brom-2-methyl-phenylhydrazin in Alkohol (Chattaway, Hodgson, *Soc.* **109**, 585). — Prismen (aus Alkohol). F: 105,5°. Sehr leicht löslich in Alkohol.

Anisaldehyd-[4-brom-2-methyl-phenylhydrazon] $C_{15}H_{15}ON_2Br = CH_3\cdot C_6H_3Br\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Anisaldehyd und 4-Brom-2-methyl-phenylhydrazin in Alkohol (CHATTAWAY, HODGSON, *Soc.* **109**, 585). — Prismen (aus Alkohol). F: 95,5°. Sehr leicht löslich in Alkohol. — Zersetzt sich beim Aufbewahren schnell zu einer dunkelroten Masse.

β-Benzoyl-4-brom-2-methyl-phenylhydrazin $C_{14}H_{13}ON_2Br = CH_3\cdot C_6H_3Br\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Einw. von Benzoylchlorid auf 4-Brom-2-methyl-phenylhydrazin in Gegenwart von verd. Alkalilauge oder Pyridin (CHATTAWAY, HODGSON, *Soc.* **109**, 583). — Nadeln (aus Alkohol). F: 172,5°. Leicht löslich in siedendem Alkohol.

β-[2-Nitro-benzoyl]-4-brom-2-methyl-phenylhydrazin $C_{14}H_{12}O_3N_3Br = CH_3\cdot C_6H_3Br\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Durch Einw. von 2-Nitro-benzoylchlorid auf 4-Brom-2-methyl-phenylhydrazin in Äther in Gegenwart von Pyridin (CHATTAWAY, HODGSON, *Soc.* **109**, 583). — Hellgelbe Prismen (aus Eisessig). F: 179°. Leicht löslich in siedendem Eisessig mit hellgelber Farbe.

β-[3-Nitro-benzoyl]-4-brom-2-methyl-phenylhydrazin $C_{14}H_{12}O_3N_3Br = CH_3\cdot C_6H_3Br\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Aus 4-Brom-2-methyl-phenylhydrazin und 3-Nitro-benzoylchlorid in Äther in Gegenwart von Pyridin (CHATTAWAY, HODGSON, *Soc.* **109**, 583). — Kanariengelbe Prismen (aus Eisessig). F: 185° (Zers.). Mit gelber Farbe leicht löslich in siedendem Eisessig.

β-[4-Nitro-benzoyl]-4-brom-2-methyl-phenylhydrazin $C_{14}H_{12}O_3N_3Br = CH_3\cdot C_6H_3Br\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Aus 4-Brom-2-methyl-phenylhydrazin und 4-Nitro-benzoylchlorid in Äther in Gegenwart von Pyridin (CHATTAWAY, HODGSON, *Soc.* **109**, 584). — Hellgelbe Prismen (aus Alkohol oder Eisessig). F: 199° (Zers.). Leicht löslich in siedendem Eisessig und siedendem Alkohol.

Brenztraubensäure-[4-brom-2-methyl-phenylhydrazon] $C_{10}H_{11}O_2N_2Br = CH_3\cdot C_6H_3Br\cdot NH\cdot N:C(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus Brenztraubensäure und 4-Brom-2-methyl-phenylhydrazin in Alkohol (CHATTAWAY, HODGSON, *Soc.* **109**, 586). — Gelbliche Prismen (aus Alkohol oder Eisessig). F: 180,5° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol und Eisessig.

β-Benzoyl-4-nitro-2-methyl-phenylhydrazin $C_{14}H_{13}O_3N_3 = CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Reduktion von Benzoyl-[4-nitro-2-methyl-phenyl]-diimid mit Phenylhydrazin in Äther (PONZIO, MACCIOTTA, *G.* **44** I, 273). — Orangegelbe Nadeln mit 1 H_2O (aus verd. Alkohol). Schmilzt wasserfrei bei 151—152°. Schwer löslich in Äther, ziemlich leicht in kaltem Alkohol, heißem Benzol und heißem Ligroin, leicht in kaltem Aceton. Löst sich in Alkalilauge mit weinroter Farbe und fällt beim Ansäuern der Lösungen unverändert wieder aus.

β-[α-Imino-benzyl]-4-nitro-2-methyl-phenylhydrazin bezw. **[α-Amino-benzal]-4-nitro-2-methyl-phenylhydrazin** $C_{14}H_{14}O_2N_4 = CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot NH\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot C_6H_5$ bezw. $CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot NH\cdot N:C(NH_2)\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Behandeln von [α-Nitro-benzal]-4-nitro-2-methyl-phenylhydrazin (s. u.) mit alkoh. Ammoniak bei 0° (PONZIO, *G.* **40** I, 317). — Bronzefarbene grünschillernde Blättchen (aus Benzol). F: 119° (Zers.). Leicht löslich in heißem Alkohol mit rotbrauner Farbe, ziemlich leicht in Äther und Chloroform, schwer in heißem Benzol, sehr schwer in Wasser, unlöslich in Ligroin. — Liefert beim Kochen mit Acetanhydrid 1-[4-Nitro-2-methyl-phenyl]-5-methyl-3-phenyl-1.2.4-triazol (Syst. No. 3809). — $C_{14}H_{14}O_2N_4 + HCl$. Gelbliche Blättchen. F: 280° (Zers.). Unlöslich in Äther, sehr schwer löslich in heißem Wasser, löslich in Alkohol. — Oxalat $C_{14}H_{14}O_2N_4 + C_2H_2O_4$. Gelbliche Prismen. F: 232° (Zers.). Schwer löslich in heißem Wasser und in Alkohol, unlöslich in Äther.

[α-Nitro-benzal]-4-nitro-2-methyl-phenylhydrazin, „Phenylnitroformaldehyd-[4-nitro-2-methyl-phenylhydrazon]“ ([4-Nitro-2-methyl-benzolazo]-phenylnitromethan) $C_{14}H_{12}O_4N_4 = CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot NH\cdot N:C(NO_2)\cdot C_6H_5$ *(S. 505)*. Schmilzt je nach der Art des Erhitzens zwischen 134—137° (Zers.) (PONZIO, *G.* **40** I, 317). — Liefert beim Behandeln mit alkoh. Ammoniak bei 0° [α-Amino-benzal]-4-nitro-2-methyl-phenylhydrazin (s. o.) (P.). Gibt bei Einw. von Hydrazinhydrat 2-[4-Amino-2-methyl-phenyl]-5-phenyl-tetrazol (Syst. No. 4022) (P., MACCIOTTA, *G.* **44** II, 70).

β-Oxo-α-[x-nitro-2-methyl-phenylhydrazono]-buttersäureäthylester $C_{13}H_{15}O_5N_3 = CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot NH\cdot N:C(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Bei Einw. von Salpetersäure auf β-Oxo-α-o-tolylhydrazono-buttersäureäthylester in Eisessig (BÜLOW, ENGLER, *B.* **51**, 1255). — Nadeln (aus 80%igem Alkohol). F: 135—136°. — Liefert beim Kochen mit Hydrazinhydrat in Eisessig 4-[x-Nitro-2-methyl-benzolazo]-3-methyl-pyrazolon-(5) (Syst. No. 3588).

β-Oxo-α-[x-nitro-2-methyl-phenylhydrazono]-buttersäureamid $C_{11}H_{12}O_4N_4 = CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot NH\cdot N:C(CO\cdot NH_2)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Erwärmen von β-Oxo-α-o-tolylhydrazono-buttersäureamid mit konz. Salpetersäure auf 45° (BÜLOW, ENGLER, *B.* **51**, 1262). — Krystalle. F: 243—244°. Löslich in siedendem Eisessig, schwer löslich in Alkohol.

2. **3-Hydrazino-toluol, m-Tolylhydrazin** $C_7H_{10}N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot NH_2$ (*S. 506*). Geschwindigkeit der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure bei 100°: FRANZEN, *J. pr.* [2] **97**, 75. Liefert beim Behandeln mit Salpetersäure (D: 1,48) in Chloroform + Äther auf dem Wasserbad m-Toluoldiazoniumnitrat (CHARRIER, *G.* **45** I, 522). — $C_7H_{10}N_2 + HNO_3$. Nadeln. F: 145—147° (nach vorherigem Sintern) (CH., *G.* **45** I, 527).

Acenaphthenchinon-mono-m-tolylhydrazon $C_{19}H_{14}ON_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C\langle{}^{C_{10}H_6}_{OC}\rangle$ [$CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C<$ über OC $>C_{10}H_6$]. *B.* Aus äquimolekularen Mengen Acenaphthenchinon und m-Tolylhydrazin-hydrochlorid in essigsaurer Lösung (CRUTO, *G.* **45** II, 332). — Gelbe Prismen (aus Eisessig). F: 134°. — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine intensiv rote Färbung.

Benzil-bis-m-tolylhydrazon, Benzil-m-tolylosazon $C_{28}H_{26}N_4 = [CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C(C_6H_5)-]_2$. *B.* Durch Kochen von Benzil mit überschüssigem m-Tolylhydrazin in Eisessig (PADOA, SANTI, *R. A. L.* [5] **20** I, 675; P., *G.* **44** II, 550). — Kanariengelbe Nadeln (aus Benzol + Alkohol). F: 163°. Verhalten beim Belichten: P., S.

Anisil-bis-m-tolylhydrazon, Anisil-m-tolylosazon $C_{30}H_{30}O_2N_4 = [CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C(C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)-]_2$. *B.* Durch Kochen von Anisil mit m-Tolylhydrazin in Eisessig (PADOA, SANTI, *R. A. L.* [5] **20** I, 676; P., *G.* **44** II, 551). — Hellgelbe Blättchen. F: 150,5°. Färbt sich am Sonnenlicht orange, entfärbt sich im Dunkeln sowie beim Erwärmen auf ca. 80°.

β-Propionyl-m-tolylhydrazin $C_{10}H_{14}ON_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot C_2H_5$. *B.* Aus m-Tolylhydrazin und Propionylchlorid (BOEHRINGER & SÖHNE, D. R. P. 218477; *C.* **1910** I, 781; *Frdl.* **9**, 967). — F: 131°. — Liefert beim Erhitzen mit Calciumoxyd auf über 200° unter Luftabschluß oder in einer indifferenten Atmosphäre 3.4-Dimethyl-oxindol und 3.6-Dimethyl-oxindol (Syst. No. 3183) (B. & S., D. R. P. 218477); die gleichen Produkte entstehen beim Erhitzen mit Natriummethylat und Naphthalin (B. & S., D. R. P. 218727; *C.* **1910** I, 876; *Frdl.* **9**, 968).

2.6-Dinitro-3-hydrazino-toluol, 2.4-Dinitro-3-methyl-phenylhydrazin $C_7H_8O_4N_4$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. BRADY, BOWMAN, *Soc.* **119**, 896. — *B.* Durch Erwärmen von 3-Chlor-2.6-dinitro-toluol mit Hydrazinhydrat in verd. Alkohol auf dem Wasserbad (BORSCHE, FIEDLER, *B.* **46**, 2129). — Das Hydrochlorid geht bei Einw. von kaltem verdünntem Ammoniak in 1-Oxy-6-nitro-7-methyl-benztriazol (Syst. No. 3804) über. — **Hydrochlorid.** Gelbe Nadeln.

[Formel: Benzolring mit CH_3, $O_2N\cdot$, $\cdot NO_2$, $\cdot NH\cdot NH_2$]

N-Phenyl-N'-[2.6-dinitro-3-methyl-phenyl]-hydrazin, 2.6-Dinitro-3-methyl-hydrazobenzol $C_{13}H_{12}O_4N_4$, Formel I. *B.* Durch Einw. von Phenylhydrazin auf 2.3.4-Trinitro-toluol in absol. Alkohol (MI. GIUA, *G.* **48** II, 14; *R. A. L.* [5] **27** I, 251). — Rote Prismen (aus Alkohol). F: 137° (Zers.) (MI. G.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform, sehr schwer in Petroläther (MI. G.). — Liefert beim Kochen mit Eisessig oder beim Einleiten von trocknem Chlorwasserstoff in die absolut-alkoholische Lösung 2-Phenyl-4-nitro-5(oder 7)-methyl-benztriazol-oxyd-(1) (Formel II oder III) (MI. G., *G.* **48** II, 15; MI. G., MA. G., *G.* **53**, 170).

[Formeln: I. Benzolring mit CH_3, $\cdot NO_2$, $\cdot NH\cdot NH\cdot C_6H_5$, NO_2 — II. $CH_3\cdot$ Benzolring mit NO_2, kondensiert mit N, $>N\cdot C_6H_5$, N, O — III. Benzolring mit NO_2, CH_3, kondensiert mit N, $>N\cdot C_6H_5$, N, O]

4.6-Dinitro-3-hydrazino-toluol, 4.6-Dinitro-3-methyl-phenylhydrazin $C_7H_8O_4N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Behandeln von 2.4.5-Trinitro-toluol mit Hydrazinhydrat in Alkohol (GIUA, *G.* **49** II, 171; *R. A. L.* [5] **28** II, 365). — Gelbrote Krystalle (aus Alkohol). F: 194° (Zers.). Löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform. — Die alkoh. Lösung färbt sich auf Zusatz von Alkali intensiv rot.

[Formel: Benzolring mit CH_3, $O_2N\cdot$, $\cdot NH\cdot NH_2$, NO_2]

N-Phenyl-N'-[4.6-dinitro-3-methyl-phenyl]-hydrazin, 4.6-Dinitro-3-methyl-hydrazobenzol $C_{13}H_{12}O_4N_4 = CH_3\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot NH\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Einw. von Phenylhydrazin auf eine Suspension von 2.4.5-Trinitro-toluol in Methanol (MI. GIUA, *G.* **48** II, 13; *R. A. L.* [5] **27** I, 250). — Rötlichgelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 155° (Zers.) (MI. G.). Löslich in Alkohol, Aceton, Benzol und Chloroform, schwer löslich in heißem Petroläther (MI. G.). — Liefert beim Kochen mit frisch gefälltem Quecksilberoxyd in Alkohol 4.6-Dinitro-3-methyl-azobenzol (MI. G., MA. G., *G.* **53**, 170). Gibt bei Einw. von heißer,

wäßrig-alkoholischer Natronlauge oder beim Kochen mit Eisessig 2-Phenyl-6-nitro-5-methyl-benztriazol-oxyd-(1) (Syst. No. 3804) (MI. G., MA. G., *G.* **53**, 169); beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoh. Lösung (MI. G.; MI. G., MA. G.) oder beim Erhitzen der alkoh. Lösung mit Zinkchlorid und konz. Salzsäure (MI. G., MA. G.) erhält man außerdem eine gelbrote Verbindung.

N-o-Tolyl-N'-[4.6-dinitro-3-methyl-phenyl]-hydrazin, 4'.6'-Dinitro-2.3'-dimethyl-hydrazobenzol $C_{14}H_{14}O_4N_4 = CH_3\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot NH\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von o-Tolylhydrazin auf 2.4.5-Trinitro-toluol in Alkohol (MI. GIUA, MA. GIUA, *G.* **53**, 171). — Orangerote Blättchen (aus Alkohol). F: 151—152° (Zers.). Löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und Aceton, sehr schwer löslich in Petroläther, unlöslich in Wasser. — Liefert bei der Einw. von heißer wäßrig-alkoholischer Kalilauge oder beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoh. Lösung 2-o-Tolyl-6-nitro-5-methyl-benztriazol-oxyd-(1) (Syst. No. 3804); im letzten Fall entsteht außerdem ein granatrotes Produkt, das bis 220° nicht schmilzt (MI. G., MA. G., *G.* **53**, 171). — Die alkoh. Lösung gibt mit Alkalien eine dunkelrote Färbung. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe.

N-m-Tolyl-N'-[4.6-dinitro-3-methyl-phenyl]-hydrazin, 4.6-Dinitro-3.3'-dimethyl-hydrazobenzol $C_{14}H_{14}O_4N_4 = CH_3\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot NH\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus 2.4.5-Trinitro-toluol und m-Tolylhydrazin in Alkohol unter Kühlung (MI. GIUA, MA. GIUA, *G.* **53**, 172). — Orangegelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 165—166° (Zers.). Löslich in Chloroform, Alkohol, Aceton und Benzol, schwer löslich in Petroläther. — Liefert bei der Einw. von wäßrig-alkoholischer Kalilauge oder beim Kochen mit Eisessig 2-m-Tolyl-6-nitro-5-methyl-benztriazol-oxyd-(1) (Syst. No. 3804), ebenso, aber in geringer Menge, beim Sättigen der alkoh. Lösung mit Chlorwasserstoff. — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine dunkelrote, mit alkoh. Alkali eine rote Färbung.

β-Acetyl-4.6-dinitro-3-methyl-phenylhydrazin $C_9H_{10}O_5N_4 = CH_3\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. Gelbe Nadeln. F: 175° (GIUA, *R. A. L.* [5] **28** II, 365).

2.4.6-Trinitro-3-hydrazino-toluol, 2.4.6-Trinitro-3-methyl-phenylhydrazin $C_7H_7O_6N_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Behandeln von 2.4.6-Trinitro-3-methoxy-toluol mit Hydrazinhydrat in Alkohol (GIUA, *G.* **49** II, 174; *R. A. L.* [5] **28** II, 365). — Goldgelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 176° (Zers.). Löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform und Aceton, schwer löslich in Ligroin. Löst sich in Alkalien mit rotbrauner Farbe.

CH_3; O_2N, NO_2; $NH\cdot NH_2$; NO_2

Benzaldehyd-[2.4.6-trinitro-3-methyl-phenylhydrazon] $C_{14}H_{11}O_6N_5 = CH_3\cdot C_6H(NO_2)_3\cdot NH\cdot N\!:\!CH\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Kochen von 2.4.6-Trinitro-3-methyl-phenylhydrazin mit Benzaldehyd in Alkohol (GIUA, *G.* **49** II, 175; *R. A. L.* [5] **28** II, 365). — Rötlichgelbe Prismen (aus Benzol). F: 249—250° (Zers.). Schwer löslich in Benzol, Alkohol und Äther. Löst sich in Alkalien mit ziegelroter Farbe.

β-Acetyl-2.4.6-trinitro-3-methyl-phenylhydrazin $C_9H_9O_7N_5 = CH_3\cdot C_6H(NO_2)_3\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von 2.4.6-Trinitro-3-methyl-phenylhydrazin mit Eisessig (GIUA, *G.* **49** II, 174; *R. A. L.* [5] **28** II, 365). — Gelbe Prismen. F: 136°. Löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform und Aceton, schwer löslich in heißem Petroläther. — Gibt mit alkoh. Alkali eine rote Färbung.

α.β-Diacetyl-2.4.6-trinitro-3-methyl-phenylhydrazin $C_{11}H_{11}O_8N_5 = CH_3\cdot C_6H(NO_2)_3\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von 2.4.6-Trinitro-3-methyl-phenylhydrazin mit Essigsäureanhydrid (GIUA, *G.* **49** II, 175; *R. A. L.* [5] **28** II, 365). — Perlmutterfarbene Blättchen (aus Alkohol). F: 216° (Zers.). Löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform und Aceton. Löst sich in alkoh. Laugen mit dunkelroter Farbe.

3. ***4-Hydrazino-toluol, p-Tolylhydrazin*** $C_7H_{10}N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot NH_2$ *(S. 510)*. *B.* Durch Reduktion von p-Toluoldiazoniumchlorid mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure (MCPHERSON, STRATTON, *Am. Soc.* **37**, 908). — Zerfällt beim Kochen in p-Toluidin, Toluol, Stickstoff und Ammoniak (CHATTAWAY, ALDRIDGE, *Soc.* **99**, 406). Geschwindigkeit der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure bei 100°: FRANZEN, *J. pr.* [2] **97**, 75. Liefert beim Behandeln mit Salpetersäure (D: 1,48) in Chloroform + Äther auf dem Wasserbad p-Toluoldiazoniumnitrat (CHARRIER, *G.* **45** I, 522). Bei Einw. von Benzoesäure-phenylimidchlorid in absol. Äther erhält man N'-[α-Phenylimino-benzyl]-N-p-tolyl-hydrazin und N-[α-Phenylimino-benzyl]-N-p-tolyl-hydrazin (BUSCH, SCHNEIDER, *J. pr.* [2] **89**, 315). — $C_7H_{10}N_2+HNO_3$. Blättchen. F: 152—153° (CH., *G.* **45** I, 528).

Funktionelle Derivate des p-Tolylhydrazins.

N-Methyl-N-p-tolyl-hydrazin $C_8H_{12}N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot NH_2$ *(S. 511)*. *B.* Durch Behandeln von Anthrachinon-mono-[methyl-p-tolylhydrazon] mit Schwefelsäure (CHARRIER, *G.* **46** I, 367) oder mit Salpetersäure in Äther (OMARINI, *G.* **45** II, 309). — Gelbliche Blättchen (aus Äther). Färbt sich an der Luft schnell dunkel (CH.).

N-Phenyl-N'-p-tolyl-hydrazin, 4-Methyl-hydrazobenzol $C_{13}H_{14}N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5$ *(S. 511)*. Krystalle (aus Alkohol). F: 91° (CURME, *Am. Soc.* **35**, 1166). — Liefert beim Erhitzen in absolut-alkoholischer Lösung im Einschlußrohr auf 132° 4-Methyl-azobenzol und äquimolekulare Mengen Anilin und p-Toluidin (WIELAND, *B.* **48**, 1104; vgl. STIEGLITZ, GRAHAM, *Am. Soc.* **38**, 1750; C., *Am. Soc.* **35**, 1169); Kinetik dieser Reaktion bei 125°: C., *Am. Soc.* **35**, 1167.

N-[4-Chlor-phenyl]-N'-p-tolyl-hydrazin, 4'-Chlor-4-methyl-hydrazobenzol $C_{13}H_{13}N_2Cl = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_4Cl$. *B.* Durch Kochen von 4'-Chlor-4-methyl-azobenzol mit Zinkstaub in wäßrig-alkoholischem Ammoniak (WIELAND, *B.* **48**, 1110). — Nadeln. F: 124° (unter schwacher Gelbfärbung); die Schmelze färbt sich bei ca. 150° rot. — Zersetzt sich beim Erhitzen mit absol. Alkohol im Einschlußrohr auf 144° unter Bildung äquimolekularer Mengen 4-Chlor-anilin und p-Toluidin, außerdem entstehen ein blauer Farbstoff, 4'-Chlor-4-methyl-azobenzol und 4'-Chlor-6-amino-3-methyl-diphenylamin(?). Die beiden letzten Verbindungen erhält man auch beim Kochen von 4'-Chlor-4-methyl-hydrazobenzol mit verd. Salzsäure.

N.N-Di-p-tolyl-hydrazin $C_{14}H_{16}N_2 = [CH_3 \cdot C_6H_4]_2N \cdot NH_2$ *(S. 511)*. Liefert beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure bei —15° Di-p-tolylamin und andere Produkte (WIELAND, MÜLLER, *B.* **46**, 3309). — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit blaugrüner Farbe, die über Grün in Gelbbraun übergeht.

N-Phenyl-N'.N'-di-p-tolyl-hydrazin $C_{20}H_{20}N_2 = [CH_3 \cdot C_6H_4]_2N \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Durch allmähliche Einw. von Di-p-tolyl-nitrosamin auf Phenylmagnesiumbromid in Äther bei —15° (WIELAND, REVERDY, *B.* **48**, 1115). — Krystalle (aus Alkohol), Nadeln (aus Essigester + Alkohol). Färbt sich von 120° an braun; F: 142—143°. — Zersetzt sich beim Kochen mit Xylol unter Bildung von Anilin, Azobenzol, Di-p-tolylamin und einem violettroten Farbstoff, der bei der Reduktion Di-p-tolylamin und 4-Amino-diphenylamin gibt. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe, die beim Erwärmen in Grün übergeht.

N.N'-Di-p-tolyl-hydrazin, 4.4'-Dimethyl-hydrazobenzol, p.p'-Hydrazotoluol $C_{14}H_{16}N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ *(S. 511)*. Blaßgelbe Krystalle. F: 134° (CURME, *Am. Soc.* **35**, 1171). — Kinetik des Zerfalls in p.p'-Azotoluol und p-Toluidin beim Erhitzen mit Alkohol auf 110°: C.

N.N'-Diphenyl-N.N'-di-p-tolyl-hydrazin $C_{26}H_{24}N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(C_6H_5) \cdot N(C_6H_5) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Durch Oxydation von Phenyl-p-toluidin mit Kaliumpermanganat in Aceton bei 10—20° (WIELAND, LECHER, *A.* **392**, 161). — Krystalle (aus Benzol + Alkohol). F: 123°. — Die gekühlte Substanz zeigt unter dem Einfluß von Kathodenstrahlen smaragdgrüne Farbe und blaue Fluorescenz (W., *A.* **381**, 216). — Liefert beim Kochen mit Toluol in einer Kohlendioxyd-Atmosphäre oder bei längerem Aufbewahren der Lösungen in Benzol oder Chloroform im Dunkeln bei Zimmertemperatur 9.10-Di-p-tolyl-9.10-dihydro-phenazin (Syst. No. 3486) und Phenyl-p-toluidin (W., L.).

Tetra-p-tolyl-hydrazin $C_{28}H_{28}N_2 = [CH_3 \cdot C_6H_4]_2N \cdot N[C_6H_4 \cdot CH_3]_2$ *(S. 512)*. Die gekühlte Substanz färbt sich unter dem Einfluß von Kathodenstrahlen dunkelgelb (WIELAND, *A.* **381**, 216). — Die Lösung in Chloroform gibt bei längerem Aufbewahren im Dunkeln bei Zimmertemperatur Di-p-tolylamin und 9.10-Di-p-tolyl-2.6-dimethyl-9.10-dihydro-phenazin (Syst. No. 3486); die Lösung in Benzol bleibt unter gleichen Bedingungen fast unverändert (W., LECHER, *A.* **392**, 163). Einw. von siedendem Toluol: W., L., *A.* **392**, 158. Beim Einleiten von Stickoxyd bei 90—95° in die Toluol-Lösung unter Luftausschluß entsteht N-Nitroso-p.p-ditolylamin (W., *A.* **381**, 211). Beim Erhitzen mit Triphenylmethyl in Toluol auf dem Wasserbad erhält man Di-p-tolyl-triphenylmethylamin (W., *A.* **381**, 215). — Tetra-p-tolylhydrazin löst sich in konz. Schwefelsäure mit rotvioletter Farbe, die nach einiger Zeit in Blau übergeht (W., MÜLLER, *B.* **46**, 3310).

Propyliden-p-tolylhydrazin, Propionaldehyd-p-tolylhydrazon $C_{10}H_{14}N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_2H_5$. *B.* Aus p-Tolylhydrazin und Propionaldehyd (ARBUSOW, TICHWINSKY, *B.* **43**, 2302; Ж. **45**, 73). — Gelbes Öl. Kp_{17}: 158°. — Liefert beim Erhitzen mit Kupferchlorür auf 180° p-Toluidin und 3.5-Dimethyl-indol (Syst. No. 3071).

Benzal-p-tolylhydrazin, Benzaldehyd-p-tolylhydrazon $C_{14}H_{14}N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_5$ *(S. 513)*. Schmilzt bei 120° zu einer roten Flüssigkeit, die sich bei ca. 190° zersetzt, wobei hauptsächlich Benzal-p-toluidin, Stickstoff und Ammoniak, außerdem geringere

Mengen Stilben und Toluol entstehen (CHATTAWAY, CUMMING, WILSDON, *Soc.* **99**, 1953). Die Suspension in Benzol oder Ligroin gibt bei Einw. von Sauerstoff im Dunkeln das Peroxyd (s. u.) (BUSCH, DIETZ, *B.* **47**, 3284). — Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol $C_{14}H_{14}N_2 + 2C_6H_3O_6N_3$. Schwarze Schuppen. F: 142° (CIUSA, VECCHIOTTI, *R. A. L.* [5] **20** II, 381; *G.* **42** I, 561).

Peroxyd des Benzaldehyd-p-tolylhydrazons $C_{14}H_{14}O_2N_2$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N\!<\!\underset{O_2}{}\!>\!CH \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Schütteln von Benzaldehyd-p-tolylhydrazon in Ligroin oder besser in Benzol mit Sauerstoff unter geringem Überdruck im Dunkeln (BUSCH, DIETZ, *B.* **47**, 3284). — Schwefelgelbe Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 77—78° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform, schwer in Petroläther. — Zersetzt sich beim Aufbewahren bei Zimmertemperatur nach einiger Zeit explosionsartig.

Benzal-di-p-tolyl-hydrazin, Benzaldehyd-[di-p-tolyl-hydrazon] $C_{21}H_{20}N_2$ = $[CH_3 \cdot C_6H_4]_2N \cdot N:CH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus N.N-Di-p-tolyl-hydrazin-hydrochlorid und Benzaldehyd in Wasser bei Gegenwart von Natriumacetat (GRAZIANI, BOVINI, *R. A. L.* [5] **22** I, 797; *G.* **43** II, 682). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 99°.

Acetophenon-p-tolylhydrazon $C_{15}H_{16}N_2$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N:C(CH_3) \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Acetophenon und p-Tolylhydrazin in absol. Alkohol + wenig Eisessig (BOVINI, *R. A. L.* [5] **22** II, 462). — Nadeln (aus Petroläther). F: 122°.

Butyrophenon-p-tolylhydrazon $C_{17}H_{20}N_2$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N:C(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Butyrophenon, p-Tolylhydrazin-hydrochlorid und Natriumacetat in Alkohol (GRAZIANO, *G.* **45** II, 392). — Nadeln. F: 72°. Löslich in Alkohol und Äther. Ist in festem Zustand zersetzlich, in alkoholischer oder ätherischer Lösung ziemlich beständig.

4-Isopropyl-benzaldehyd-[di-p-tolyl-hydrazon], Cuminol-[di-p-tolyl-hydrazon] $C_{24}H_{26}N_2$ = $[CH_3 \cdot C_6H_4]_2N \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Cuminol und N.N-Di-p-tolyl-hydrazin-hydrochlorid in Wasser bei Gegenwart von Natriumacetat (GRAZIANI, BOVINI, *R. A. L.* [5] **22** I, 797; *G.* **43** II, 682). — Nadeln (aus Alkohol). F: 104°.

Zimtaldehyd-[di-p-tolyl-hydrazon] $C_{23}H_{22}N_2$ = $[CH_3 \cdot C_6H_4]_2N \cdot N:CH \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Zimtaldehyd und N.N-Di-p-tolyl-hydrazin-hydrochlorid in Wasser bei Gegenwart von Natriumacetat (GRAZIANI, BOVINI, *R. A. L.* [5] **22** I, 797; *G.* **43** II, 683). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 143°.

Benzophenon-p-tolylhydrazon $C_{20}H_{18}N_2$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N:C(C_6H_5)_2$. *B.* Durch Kochen von Benzophenon und p-Tolylhydrazin in absol. Alkohol + wenig Eisessig (BOVINI, *R. A. L.* [5] **22** II, 464). — Hellgelbe Prismen (aus Alkohol). F: 90°. Verharzt beim Aufbewahren an der Luft nach einiger Zeit.

2-[β-(2.4-Dinitro-phenylimino)-äthyl]-benzaldehyd-p-tolylhydrazon bezw. **2-[β-(2.4-Dinitro-anilino)-vinyl]-benzaldehyd-p-tolylhydrazon** $C_{22}H_{19}O_4N_5$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH:N \cdot C_6H_3(NO_2)_2$ bezw. $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Durch Erwärmen von N-[2.4-Dinitro-phenyl]-isochinoliniumchlorid (Syst. No. 3078) mit p-Tolylhydrazin in Alkohol auf dem Wasserbad (ZINCKE, WEISSPFENNING, *A.* **396**, 126). — Rotstichig schwarze Blättchen (aus Aceton). F: 185—186°. Schwer löslich in heißem Aceton. — Liefert beim Behandeln mit alkoh. Salzsäure N-p-Toluidino-isochinoliniumchlorid (Syst. No. 3078).

Acenaphthenchinon-mono-p-tolylhydrazon $C_{19}H_{14}ON_2$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N:C\!\!\begin{array}{l}\diagdown\\ |\!>\!C_{10}H_6\\ \diagup\end{array}\!\!\!\!\!OC$. *B.* Aus Acenaphthenchinon und p-Tolylhydrazin-hydrochlorid in essigsaurer Lösung (CRUTO, *G.* **45** II, 332). — Orangerote Krystalle (aus Eisessig). F: 163°. Schwer löslich in Alkohol und Äther. — Bleibt bei mehrstündigem Kochen mit konz. Salzsäure größtenteils unverändert.

Benzil-bis-p-tolylhydrazon, Benzil-p-tolylosazon $C_{28}H_{26}N_4$ = $[CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N:C(C_6H_5)-]_2$. *B.* Durch Kochen von Benzil mit überschüssigem p-Tolylhydrazin in Alkohol (PADOA, SANTI, *R. A. L.* [5] **19** II, 304; P., *G.* **44** II, 548). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 152°. Färbt sich am Licht schnell orange, entfärbt sich im Dunkeln wieder, ebenso beim Erhitzen auf 100—105°.

Anthrachinon-mono-p-tolylhydrazon $C_{21}H_{16}ON_2$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N:C\!<\!\begin{smallmatrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{smallmatrix}\!>\!CO$. *B.* Aus p-Toluoldiazoniumchlorid und Anthranol in überschüssiger Kalilauge (OMARINI, *G.* **45** II, 308). In geringer Menge bei Einw. von p-Tolylhydrazin auf 10.10-Dibrom-anthron-(9) (O.). — Granatrote Blättchen (aus Toluol). F: 173°. Schwer löslich in Alkohol und Äther, leicht in heißem Chloroform, Benzol und Toluol. — Zersetzt sich bei Einw. von Salpetersäure (D: 1,48) in Äther unter Abspaltung von Anthrachinon. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit intensiv blauer Farbe, die schnell in Weinrot übergeht.

Anthrachinon - mono - [methyl - p - tolylhydrazon] $C_{22}H_{18}ON_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)\cdot N:C<\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_4}{C_6H_4}>CO$. *B.* Aus Anthrachinon-mono-p-tolylhydrazon und überschüssigem Dimethylsulfat in wäßrig-alkoholischer Natronlauge (OMARINI, *G.* **45** II, 309). — Rote Blättchen (aus Alkohol). F: 179° (O.). Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol, sehr leicht in den meisten organischen Lösungsmitteln (O.). — Wird durch Salpetersäure in Äther (O.), besser beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure (CHARRIER, *G.* **46** I, 367) in N-Methyl-N-p-tolyl-hydrazin und Anthrachinon gespalten. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit smaragdgrüner Farbe, die schnell in Gelb übergeht (O.).

Salicylaldehyd-[di-p-tolyl-hydrazon] $C_{21}H_{20}ON_2 = [CH_3\cdot C_6H_4]_2N\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Aus Salicylaldehyd und Di-p-tolyl-hydrazin-hydrochlorid in Gegenwart von Natriumacetat (GRAZIANI, BOVINI, *R. A. L.* [5] **22** I, 797; *G.* **43** II, 683). — Gelbgrünes Krystallpulver (aus Alkohol). F: 126°.

Anisaldehyd-[di-p-tolyl-hydrazon] $C_{22}H_{22}ON_2 = [CH_3\cdot C_6H_4]_2N\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Anisaldehyd und Di-p-tolyl-hydrazin-hydrochlorid in Gegenwart von Natriumacetat (GRAZIANI, BOVINI, *R. A. L.* [5] **22** I, 797; *G.* **43** II, 682). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 128°.

Anisil-bis-p-tolylhydrazon, Anisil-p-tolylosazon $C_{30}H_{30}O_2N_4 = [CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C(C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)-]_2$. *B.* Durch Kochen von Anisil mit p-Tolylhydrazin in Eisessig (PADOA, SANTI, *R. A. L.* [5] **20** I, 679; P., *G.* **44** II, 548). — Hellgelbes Pulver [aus der benzolhaltigen Verbindung (s. u.) durch Kochen mit Alkohol]. F: 153°. Löslich in kaltem Benzol, fast unlöslich in siedendem Alkohol. — Färbt sich im Sonnenlicht rot, die Färbung verschwindet im Dunkeln wieder, ebenso beim Erhitzen auf ca. 85°. — $C_{30}H_{30}O_2N_4 + C_6H_6$. Krystallpulver (aus Benzol + Alkohol). F: 166° (P., S.; P., *G.* **44** II, 560). Löslich in siedendem Benzol. Verwittert allmählich. Geht beim Kochen mit Alkohol in die benzolfreie Verbindung über. Bleibt am Licht unverändert.

[l-Arabinose]-p-tolylhydrazon $C_{12}H_{18}O_4N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:CH\cdot [CH(OH)]_3\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus l-Arabinose und p-Tolylhydrazin in Alkohol auf dem Wasserbad (VAN DER HAAR, *R.* **36**, 347). — Nadeln (aus Alkohol). F: 160°. Leicht löslich in heißem Methanol, heißem Alkohol, Pyridin, Eisessig und heißem Wasser, löslich in Aceton, sehr schwer löslich in Benzol, Benzin, Chloroform, Äther, Tetrachlorkohlenstoff und Schwefelkohlenstoff. Die Lösung in Pyridin + Alkohol ist optisch inaktiv; sie färbt sich ebenso wie die Lösung in Eisessig nach kurzer Zeit gelb.

[l-Rhamnose]-p-tolylhydrazon $C_{13}H_{20}O_4N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:CH\cdot [CH(OH)]_4\cdot CH_3$. *B.* Durch Erwärmen von l-Rhamnose mit p-Tolylhydrazin in Alkohol (VAN DER HAAR, *R.* **36**, 348). — Blättchen (aus Alkohol). F: 166°. Leicht löslich in heißem Methanol, heißem Alkohol, Pyridin, Eisessig und heißem Wasser, löslich in Aceton, sehr schwer löslich in Benzol, Benzin, Chloroform, Äther, Tetrachlorkohlenstoff und Schwefelkohlenstoff.

Fucose-p-tolylhydrazon $C_{13}H_{20}O_4N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:CH\cdot [CH(OH)]_4\cdot CH_3$. *B.* Aus Fucose und p-Tolylhydrazin in Alkohol auf dem Wasserbad (VAN DER HAAR, *R.* **36**, 349). — Nadeln (aus Wasser). F: 169°. Leicht löslich in heißem Methanol, heißem Alkohol, Pyridin, Eisessig und heißem Wasser, löslich in Aceton, sehr schwer löslich in Benzol, Benzin, Chloroform, Äther, Tetrachlorkohlenstoff und Schwefelkohlenstoff. Ist in Pyridin + Alkohol gelöst optisch inaktiv; die Lösung färbt sich gelb.

[d-Mannose]-p-tolylhydrazon $C_{13}H_{20}O_5N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:CH\cdot [CH(OH)]_4\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Durch Erwärmen von d-Mannose mit p-Tolylhydrazin in Alkohol (VAN DER HAAR, *R.* **36**, 349). — Krystalle (aus Alkohol). F: 190—191°. Sehr schwer löslich in siedendem Wasser und siedendem Alkohol. Ist schwach rechtsdrehend.

[d-Galaktose]-p-tolylhydrazon $C_{13}H_{20}O_5N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:CH\cdot [CH(OH)]_4\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus d-Galaktose und p-Tolylhydrazin in Alkohol auf dem Wasserbad (VAN DER HAAR, *R.* **36**, 350). — Stäbchen (aus Alkohol). F: 168°. Die Lösung in Pyridin + Alkohol ist schwach rechtsdrehend.

β-Acetyl-p-tolylhydrazin $C_9H_{12}ON_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$ *(S. 516)*. *B.* Durch Einw. der berechneten Menge Acetanhydrid auf p-Tolylhydrazin in Äther (MC PHERSON, STRATTON, *Am. Soc.* **37**, 908). — Krystalle. F: 130°. Gibt beim Kochen mit Benzoylchlorid in Benzol β-Acetyl-α-benzoyl-p-tolylhydrazin.

α-Benzoyl-p-tolylhydrazin $C_{14}H_{14}ON_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N(CO\cdot C_6H_5)\cdot NH_2$. *B.* Durch Verseifen von β-Acetyl-α-benzoyl-p-tolylhydrazin mit siedender wäßrig-alkoholischer Schwefelsäure (MCPHERSON, STRATTON, *Am. Soc.* **37**, 909). — Nadeln. F: 68—70° (McP., ST.). Leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln (McP., ST.). — Hydrochlorid oder Sulfat liefern bei Einw. auf Chinon in verd. Alkohol Benzochinon-(1.4)-mono-[benzoyl-

p-tolylhydrazon] und reagieren analog mit Toluchinon und Thymochinon (McP., St.). Bei Einw. von α-Benzoyl-p-tolylhydrazin auf 4-Methyl-benzochinon-(1.2) erhält man 2-Benzoyloxy-4.4'-dimethyl-azobenzol (McP., Boord, *Am. Soc.* 33, 1531). — Hydrochlorid. Rötliche Masse (McP., St.). — Sulfat. Weiße Masse. Löslich in Alkohol, schwer löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln (McP., St.).

N-[α-Phenylimino-benzyl]-N-p-tolyl-hydrazin $C_{20}H_{19}N_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(NH_2) \cdot C(C_6H_5):N \cdot C_6H_5$. *B.* Neben N'-[α-Phenylimino-benzyl]-N-p-tolyl-hydrazin (s. u.) bei Einw. von Benzoesäure-phenylimid-chlorid auf p-Tolylhydrazin in absol. Äther (Busch, Schneider, *J. pr.* [2] 89, 316). — Nadeln (aus Petroläther). F: 109—110°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform, ziemlich schwer in Petroläther. — Reagiert stärker basisch und ist gegen Oxydationsmittel beständiger als das isomere N'-[α-Phenylimino-benzyl]-N-p-tolyl-hydrazin.

Benzochinon-(1.4)-mono-[benzoyl-p-tolylhydrazon] $C_{20}H_{16}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot N:C_6H_4:O$. *B.* Aus Chinon und α-Benzoyl-p-tolylhydrazin-hydrochlorid oder -sulfat in verd. Alkohol (McPherson, Stratton, *Am. Soc.* 37, 911). – Gelbe Krystalle (aus Benzol + Ligroin oder aus Ligroin). F: 141°. Leicht löslich in Äther, Alkohol, Benzol und Chloroform, schwer in Ligroin. — Liefert beim Verseifen mit heißer alkoholischer Kalilauge oder besser mit konz. Schwefelsäure 4'-Oxy-4-methyl-azobenzol.

[2-Methyl-benzochinon-(1.4)]-[benzoyl-p-tolylhydrazon]-(4) $C_{21}H_{18}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot N:C_6H_3(:O) \cdot CH_3$. *B.* Aus Toluchinon und α-Benzoyl-p-tolylhydrazin-sulfat in verd. Alkohol (McPherson, Stratton, *Am. Soc.* 37, 913). — Gelbe Krystalle (aus Ligroin oder Benzol + Ligroin). F: 178°. Sehr schwer löslich in verd. Alkohol, löslich in Ligroin, leicht löslich in anderen organischen Lösungsmitteln. — Gibt beim Verseifen mit konz. Schwefelsäure 4-Oxy-3.4'-dimethyl-azobenzol.

[2-Methyl-5-isopropyl-benzochinon-(1.4)]-[benzoyl-p-tolylhydrazon]-(1) $C_{24}H_{24}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot N:C_6H_2(:O)(CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Thymochinon und α-Benzoyl-p-tolylhydrazin-sulfat in verd. Alkohol (McPherson, Stratton, *Am. Soc.* 37, 914). — Hellgelbgrüne Krystalle (aus Ligroin). F: 125°. — Gibt beim Verseifen mit Kalilauge oder konz. Schwefelsäure 4-Oxy-2.4'-dimethyl-5-isopropyl-azobenzol.

β-Acetyl-α-benzoyl-p-tolylhydrazin $C_{16}H_{16}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von β-Acetyl-p-tolylhydrazin mit der berechneten Menge Benzoylchlorid in Benzol (McPherson, Stratton, *Am. Soc.* 37, 909). — Nadeln (aus Benzol oder Benzol + Ligroin). F: 135°. Sehr schwer löslich in Ligroin, löslich in Äther, Alkohol und Chloroform, sehr leicht löslich in Benzol. — Gibt beim Verseifen mit siedender, wäßrig-alkoholischer Schwefelsäure α-Benzoyl-p-tolylhydrazin.

N'-[α-Phenylimino-benzyl]-N-p-tolyl-hydrazin bezw. **[α-Anilino-benzal]-p-tolylhydrazin** $C_{20}H_{19}N_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot C(:N \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_5$ bezw. $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N:C(NH \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_5$. *B.* Neben N-[α-Phenylimino-benzyl]-N-p-tolyl-hydrazin (s. o.) bei Einw. von Benzoesäure-phenylimid-chlorid auf p-Tolylhydrazin in absol. Äther (Busch, Schneider, *J. pr.* [2] 89, 316). — Gelbliche Nadeln (aus schwefelwasserstoffhaltigem Alkohol). F: 127—128°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform. — Oxydiert sich in der Luft unter Rotfärbung. Die alkoh. Lösung färbt sich an der Luft, schneller auf Zusatz von Quecksilberoxyd, braunrot.

p-Tolylhydrazono-chloressigsäureäthylester, Oxalsäure-äthylester-[chlorid-p-tolylhydrazon] $C_{11}H_{13}O_2N_2Cl = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N:CCl \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 518)*. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von β-Oxo-α-p-tolylhydrazono-buttersäureäthylester in Tetrachlorkohlenstoff unter Kühlung (Bülow, Engler, *B.* 51, 1265). — Nadeln (aus Alkohol). F: 101—101,5°. Löslich in siedendem Ligroin, sehr leicht löslich in kaltem Äther, Aceton, Benzol, Chloroform, Essigester und Tetrachlorkohlenstoff sowie in siedendem Alkohol und Eisessig. — Einw. von konz. Salpetersäure: B., E. Verhalten gegen Alkali: B., E. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe; die Lösung zersetzt sich beim Aufbewahren unter Braunfärbung.

p-Tolylhydrazin-β-dithiocarbonsäure-[2-nitro-benzylester], ω-p-Tolyl-dithiocarbazinsäure-[2-nitro-benzylester] $C_{15}H_{15}O_2N_3S_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot CS_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus ω-p-tolyl-dithiocarbazinsaurem Kalium *(Hptw. Bd. XV, S. 521)* bei allmählicher Einw. von 2-Nitro-benzylchlorid in verd. Alkohol bei Zimmertemperatur (Busch, Krapf, *J. pr.* [2] 84, 298). — Gelbe Nadeln. F: 147°. Färbt sich nach einiger Zeit grün. Löslich in Äther, Alkohol, Benzol und Chloroform, leicht löslich in Eisessig.

p-Tolylhydrazin-β-dithiocarbonsäure-[4-nitro-benzylester], ω-p-Tolyl-dithiocarbazinsäure-[4-nitro-benzylester] $C_{15}H_{15}O_2N_3S_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot CS_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Bei allmählicher Einw. von 4-Nitro-benzylchlorid auf ω-p-tolyl-dithiocarbazinsaures Kalium in verd. Alkohol bei Zimmertemperatur (Busch, Krapf, *J. pr.* [2] 84, 297). — Gelbe

Nadeln (aus Alkohol). F: 127°. In der Wärme ziemlich leicht löslich in Alkohol, Benzol, Äther und Eisessig, unlöslich in Chloroform. Löst sich in alkoh. Kalilauge mit dunkelroter Farbe.

Dithiokohlensäure - methylester - [4 - nitro - benzylester] - p - tolylhydrazon $C_{16}H_{17}O_2N_3S_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N:C(S \cdot CH_3) \cdot S \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. Existiert in zwei stereoisomeren Formen (BUSCH, KRAPF, *J. pr.* [2] **84**, 294, 298).

a) Höherschmelzende Form. *B.* Durch Einw. der berechneten Menge 4-Nitrobenzylchlorid auf ω-p-Tolyl-dithiocarbazinsäure-methylester in wäßrig-alkoholischer Kaliumcarbonat-Lösung bei Zimmertemperatur (B., K., *J. pr.* [2] **84**, 298). Durch Erhitzen der niedrigerschmelzenden Form (s. u.) auf dem Wasserbad (B., K.). — Granatrote Nadeln. F: 115°. Schwer löslich in Gasolin, löslich in heißem Alkohol, Äther und Eisessig, leicht löslich in Benzol, sehr leicht in Chloroform. — Bleibt bei längerem Erhitzen über den Schmelzpunkt oder bei längerem Kochen in Alkohol unverändert.

b) Niedrigerschmelzende Form. *B.* Aus ω-p-Tolyl-dithiocarbazinsäure-[4-nitrobenzylester] und der berechneten Menge Methyljodid in wäßrig-alkoholischer Kaliumcarbonat-Lösung bei Zimmertemperatur (BUSCH, KRAPF, *J. pr.* [2] **84**, 298). — Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 57°. Sehr leicht löslich in Benzol und Chloroform, leicht in Äther und Eisessig, schwer in Alkohol. — Geht beim Erhitzen auf dem Wasserbad vollständig in die höherschmelzende Form über.

Dithiokohlensäure - äthylester - [4 - nitro - benzylester] - p - tolylhydrazon $C_{17}H_{19}O_2N_3S_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N:C(S \cdot C_2H_5) \cdot S \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Durch Einw. der berechneten Menge 4-Nitro-benzylchlorid auf ω-p-Tolyl-dithiocarbazinsäure-äthylester in wäßrig-alkoholischer Kaliumcarbonat-Lösung bei Zimmertemperatur (BUSCH, KRAPF, *J. pr.* [2] **84**, 299). Wurde aus Äthyljodid und ω-p-Tolyl-dithiocarbazinsäure-[4-nitro-benzylester] unter gleichen Bedingungen in Form eines roten Öls erhalten (B., K.). — Rote Blättchen (aus Alkohol). F: 70°. Löslich in Alkohol und Eisessig, leicht löslich in Äther, Benzol und Chloroform.

Dithiokohlensäure - bis - [2 - nitro - benzylester] - p - tolylhydrazon $C_{22}H_{20}O_4N_4S_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N:C(S \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2)_2$. *B.* Aus ω-p-tolyl-dithiocarbazinsaurem Kalium und 2-Nitro-benzylchlorid in Alkohol (BUSCH, KRAPF, *J. pr.* [2] **84**, 296, 298). — Goldgelbe Nadeln. F: 134°.

Dithiokohlensäure - benzylester - [4 - nitro - benzylester] - p - tolylhydrazon $C_{22}H_{21}O_2N_3S_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N:C(S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot S \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Durch Einw. der berechneten Menge Benzylchlorid auf ω-p-Tolyl-dithiocarbazinsäure-[4-nitro-benzylester] in wäßrig-alkoholischer Kaliumcarbonat-Lösung bei Zimmertemperatur (BUSCH, KRAPF, *J. pr.* [2] **84**, 299). Entsteht unter gleichen Bedingungen auch aus ω-p-Tolyl-dithiocarbazinsäure-benzylester und 4-Nitro-benzylchlorid (B., K.). — Rote, monokline Nadeln oder Tafeln. F: 119—120°. Leicht löslich in Chloroform und Benzol, schwer in Äther und Alkohol, sehr schwer in Gasolin.

Dithiokohlensäure-[2-nitro-benzylester]-[4-nitro-benzylester]-p-tolylhydrazon $C_{22}H_{20}O_4N_4S_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N:C(S \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2)_2$. Existiert in 2 stereoisomeren Formen, die sich durch Schmelzen ineinander überführen lassen (BUSCH, KRAPF, *J. pr.* [2] **84**, 300).

a) Höherschmelzende Form. *B.* Durch Einw. der berechneten Menge 4-Nitrobenzylchlorid auf ω-p-Tolyl-dithiocarbazinsäure-[2-nitro-benzylester] in wäßrig-alkoholischer Kaliumcarbonat-Lösung bei Zimmertemperatur (B., K.). — Orangerote Nadeln (aus Alkohol), Säulen (aus Benzol + Ligroin). F: 124°. Löslich in Alkohol und Eisessig, leicht löslich in Chloroform und Benzol.

b) Niedrigerschmelzende Form. *B.* Bei Einw. der berechneten Menge 2-Nitrobenzylchlorid auf ω-p-Tolyl-dithiocarbazinsäure-[4-nitro-benzylester] in wäßrig-alkoholischer Kaliumcarbonat-Lösung bei Zimmertemperatur (B., K.). — Hellrote Säulen (aus Chloroform + Alkohol). F: 80°. Verhält sich gegen Lösungsmitteln wie die höherschmelzende Form.

Dithiokohlensäure - bis - [4 - nitro - benzylester] - p - tolylhydrazon $C_{22}H_{20}O_4N_4S_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N:C(S \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2)_2$. *B.* Aus ω-p-tolyl-dithiocarbazinsaurem Kalium und 4-Nitro-benzylchlorid (BUSCH, KRAPF, *J. pr.* [2] **84**, 296, 297). — Rote Nadeln (aus Eisessig). F: 116°. Schwer löslich in Äther und Alkohol, leicht in Eisessig, sehr leicht in Chloroform.

p - Tolylhydrazin - β - carbonsäureanilid - α - thiocarbonsäureanilid, 4 - Phenyl - 2 - p - tolyl - thiosemicarbazid - carbonsäure - (1) - anilid $C_{21}H_{20}ON_4S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-Phenyl-2-p-tolyl-thiosemicarbazid und Phenylisocyanat (BUSCH, LIMPACH, *B.* **44**, 1578). — Nadeln (aus Alkohol). F: 174°. Leicht löslich in Aceton und Eisessig, schwer in Alkohol, sehr schwer in Benzol. — Spaltet beim Schmelzen oder beim Kochen mit Eisessig Phenylsenföl ab.

Mercaptoessigsäure - p - tolylhydrazid, Thioglykolsäure - p - tolylhydrazid $C_9H_{12}ON_2S$ = $CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot SH$. *B.* Durch Behandeln einer Lösung von Carbaminylthioglykolsäure-p-tolylhydrazid in 10%igem Ammoniak mit konz. Salzsäure in einer Kohlensäure-Atmosphäre unter Kühlung (FRERICHS, FÖRSTER, *A.* **371**, 253). — Krystalle. F: 125—126°. — Gibt bei der Oxydation mit Wasserstoffperoxyd in ammoniakalischer Lösung Dithiodiglykolsäure-bis-p-tolylhydrazid.

Methylmercaptoessigsäure-p-tolylhydrazid, S-Methyl-thioglykolsäure-p-tolylhydrazid $C_{10}H_{14}ON_2S$ = $CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot S\cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von Carbaminylthioglykolsäure-p-tolylhydrazid mit Methyljodid in 1n alkoh. Kalilauge im geschlossenen Gefäß auf dem Wasserbad (FRERICHS, FÖRSTER, *A.* **371**, 253). — Blättchen. F: 108—109°. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

Carbaminylmercaptoessigsäure - p - tolylhydrazid, Carbaminylthioglykolsäure-p - tolylhydrazid $C_{10}H_{13}O_2N_3S$ = $CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot S\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch Kochen von Chloressigsäure mit Kaliumrhodanid und p-Tolylhydrazin in absol. Alkohol (FRERICHS, FÖRSTER, *A.* **371**, 252). — Krystalle (aus Alkohol). F: 164—165°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser. — Wird durch Wasserstoffperoxyd in ammoniakalischer Lösung zu Dithiodiglykolsäure-bis-p-tolylhydrazid oxydiert. Gibt beim Erhitzen mit Methyljodid in 1n.alkoh. Kalilauge im geschlossenen Gefäß auf dem Wasserbad S-Methylthioglykolsäure-p-tolylhydrazid; reagiert unter gleichen Bedingungen mit Chloressigsäureamid unter Bildung von Thiodiglykolsäure-amid-p-tolylhydrazid.

Thiodiglykolsäure - amid - p - tolylhydrazid $C_{11}H_{15}O_2N_3S$ = $CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot S\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch Erhitzen von Carbaminylthioglykolsäure - p - tolylhydrazid mit Chloressigsäureamid in 1n.alkoh. Kalilauge auf dem Wasserbad (FRERICHS, FÖRSTER, *A.* **371**, 254). — Gelbliche Nadeln. F: 148—149°.

Dithiodiglykolsäure-bis-p-tolylhydrazid $C_{18}H_{22}O_2N_4S_2$ = $[CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot S-]_2$. *B.* Durch Oxydation von Thioglykolsäure-p-tolylhydrazid oder von Carbaminylthioglykolsäure - p - tolylhydrazid mit Wasserstoffperoxyd in ammoniakalischer Lösung (FRERICHS, FÖRSTER, *A.* **371**, 253). — Blättchen (aus Alkohol). F: 182—183°. Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

Acetessigsäure-nitril-p-tolylhydrazon $C_{11}H_{13}N_3$ = $CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* Durch Verreiben von Diacetonitril mit p-Tolylhydrazin und 30%iger Essigsäure (MICHAELIS, KLAPPERT, *A.* **397**, 157). — Hellgelbe Blättchen. F: 123°. — Lagert sich beim Erhitzen mit alkoh. Salzsäure zu 1-p-Tolyl-5-imino-3-methyl-pyrazolin (Syst. No. 3561) um.

Lävulinsäure - p - tolylhydrazon $C_{12}H_{16}O_2N_2$ = $CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus Lävulinsäure und p-Tolylhydrazin in heißer essigsaurer Lösung (MUNGIOLI, *G.* **45** II, 301). — Prismen (aus Benzol). F: 93—95°. — Liefert beim Erhitzen auf 160—170° 1-p-Tolyl-6-oxo-3-methyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyridazin (Syst. No. 3563).

β-Oxo-α-p-tolylhydrazono-buttersäureäthylester (p - Toluolazo - acetessigsäureäthylester) $C_{13}H_{16}O_3N_2$ = $CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot CH_3$ *(S. 525)*. F: 73—74° (BÜLOW, ENGLER, *B.* **51**, 1263). Sehr leicht löslich in Benzol, Chloroform, Aceton, Pyridin, siedendem Alkohol und siedendem Eisessig, leicht löslich in kaltem Äther, Paraldehyd und heißem Ligroin. — Verhalten beim Erhitzen auf 80° bezw. 130°: B., E. Liefert beim Behandeln mit konz. Salpetersäure oder mit Salpetersäure + Eisessig ein Diazoniumnitrat und β-Oxo-α-[2 (oder 3)-nitro-4-methyl-phenylhydrazono]-buttersäureäthylester (S. 164). Die Lösung in Tetrachlorkohlenstoff gibt beim Einleiten von Chlor unter Kühlung p-Tolylhydrazonochloressigsäureäthylester. Bei wiederholtem Einleiten von Chlor in eine Lösung von β-Oxo-α-p-tolylhydrazono-buttersäureäthylester in Alkohol oder besser in Aceton erhält man [2-Chlor-4-methyl-phenylhydrazono]-chloressigsäureäthylester.

Bis - [α - p - tolylhydrazono - acetessigsäureäthylester] - derivat des Malonsäuredihydrazids $C_{29}H_{36}O_6N_8$ = $[CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot CO]_2CH_2$. *B.* Aus β-Oxo-α-p-tolylhydrazono-buttersäureäthylester und Malonsäuredihydrazid in kaltem Eisessig (BÜLOW, BOZENHARDT, *B.* **43**, 242). — Orangerote Nadeln (aus Alkohol). F: 114° bis 115°. Leicht löslich in heißem Alkohol, Chloroform, Benzol und Eisessig, schwer in Äther, unlöslich in Ligroin.

β-Oxo-α-p-tolylhydrazono-buttersäureamid (p - Toluolazo - acetessigsäureamid) $C_{11}H_{13}O_2N_3$ = $CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C(CO\cdot NH_2)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von konz. Ammoniak auf β-Oxo-α-p-tolylhydrazono-buttersäureäthylester in Alkohol (BÜLOW, ENGLER, *B.* **51**, 1268). — Hellgrüne Blättchen (aus Alkohol). F: 173°. Sehr leicht löslich in Chloroform und Pyridin, leicht in heißem Eisessig, siedendem Aceton und Benzol, löslich in Tetrachlorkohlenstoff, schwer in siedendem Alkohol, sehr schwer in Äther und Ligroin. — Beim Einleiten von Chlor in die siedende alkoholische Lösung entsteht [2-Chlor-4-methyl-phenylhydrazono]-

chloressigsäureamid. Beim Behandeln mit konz. Salpetersäure erhält man hauptsächlich β-Oxo-α-[2 (oder 3)-nitro-4-methyl-phenylhydrazono]-buttersäureamid. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe.

γ-Chlor-β-oxo-α-p-tolylhydrazono-buttersäuremethylester $C_{12}H_{13}O_3N_2Cl = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N{:}C(CO_2 \cdot CH_3) \cdot CO \cdot CH_2Cl$ *(S. 525)*. Liefert beim Behandeln mit verd. Natronlauge 1-p-Tolyl-pyrazolon-(4)-carbonsäure-(3)-methylester (Syst. No. 3696) (FAVREL, *C. r.* **156**, 1913).

γ-Chlor-β-oxo-α-p-tolylhydrazono-buttersäureäthylester $C_{13}H_{15}O_3N_2Cl = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N{:}C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot CH_2Cl$ *(S. 525)*. Liefert beim Behandeln mit verd. Natronlauge 1-p-Tolyl-pyrazolon-(4)-carbonsäure-(3)-äthylester (Syst. No. 3696) (FAVREL, *C. r.* **156**, 1913).

Bis-[α-p-tolylhydrazono-acetessigsäureäthylester]-derivat des Mesoxalsäure-dihydrazid-p-tolylhydrazons $C_{36}H_{42}O_6N_{10} = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N{:}C[CO \cdot NH \cdot N{:}C(CH_3) \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5){:}N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3]_2$. *B.* Durch Einw. von diazotiertem p-Toluidin auf das Bis-acetessigesterderivat des Malonsäuredihydrazids (Ergw. Bd. III/IV, S. 231) in alkoholisch-essigsaurer Lösung (BÜLOW, BOZENHARDT, *B.* **43**, 237). — Rötlichgelbe Krystalle (aus Eisessig), orangerote Nadeln (aus Chloroform + Ligroin). F: 209—210°. Leicht löslich in Chloroform und Benzol, schwer in Eisessig und Alkohol, unlöslich in Äther und Ligroin.

β-Oxo-α-p-tolylhydrazono-glutarsäure-diäthylester (α-p-Toluolazo-aceton-α.α′-dicarbonsäure-diäthylester) $C_{16}H_{20}O_5N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N{:}C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. einer Lösung von Aceton-α.α′-dicarbonsäurediäthylester und Natriumacetat in verd. Alkohol auf in salzsaurer Lösung diazotiertes p-Toluidin (BÜLOW, GÖLLER, *B.* **44**, 2839). — Citronengelbe Nadeln (aus Alkohol), orangefarbene Nadeln (aus Eisessig). F: 81—81,5°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln außer Ligroin und Tetrachlorkohlenstoff.

Substitutionsprodukte des p-Tolylhydrazins.

3-Chlor-4-hydrazino-toluol, 2-Chlor-4-methyl-phenylhydrazin $C_7H_9N_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von Oxalsäure-äthylester-[amid-(2-chlor-4-methyl-phenylhydrazon)] mit konz. Salzsäure (BÜLOW, ENGLER, *B.* **52**, 639). Durch Diazotieren von 3-Chlor-4-amino-toluol und Reduktion der Diazoniumverbindung mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure in der Kälte (B., E., *B.* **52**, 641). — Rötliche Krystalle. Verharzt an der Luft und am Licht leicht. — Hydrochlorid. Rötliche Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser.

CH_3 · Cl · $NH \cdot NH_2$

2.5-Dichlor-benzaldehyd-[2-chlor-4-methyl-phenylhydrazon] $C_{14}H_{11}N_2Cl_3 = CH_3 \cdot C_6H_3Cl \cdot NH \cdot N{:}CH \cdot C_6H_3Cl_2$. *B.* Durch Kochen von 3-Chlor-4-hydrazino-toluol mit 2.5-Dichlor-benzaldehyd in Alkohol (BÜLOW, ENGLER, *B.* **52**, 640). — Gelbgrüne Nadeln (aus Alkohol). F: 108°. Sehr leicht löslich in Pyridin, bei Zimmertemperatur leicht löslich in Aceton, Äther, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff, leicht löslich in siedendem Alkohol und in Eisessig, löslich in Ligroin. — Einwirkung von kalter Salpetersäure: B., E. Bei der Einw. von Chlor auf das in Eisessig suspendierte Hydrazon entsteht eine bei 114—115° schmelzende Verbindung. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe.

3-Nitro-benzaldehyd-[2-chlor-4-methyl-phenylhydrazon] $C_{14}H_{12}O_2N_3Cl = CH_3 \cdot C_6H_3Cl \cdot NH \cdot N{:}CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Durch Kochen von 3-Nitro-benzaldehyd mit 3-Chlor-4-hydrazino-toluol in Alkohol (BÜLOW, ENGLER, *B.* **52**, 639). — Orangefarbene Krystalle (aus Alkohol). F: 175°. Leicht löslich in Chloroform, siedendem Aceton, heißem Benzol und siedendem Eisessig, löslich in Alkohol, schwer löslich in Äther und Tetrachlorkohlenstoff, sehr schwer in Ligroin. — Ist gegen kalte konzentrierte Schwefelsäure und siedende 15%ige Natronlauge beständig. Einwirkung von kalter konzentrierter Salpetersäure: B., E. Die Suspension in Eisessig liefert beim Einleiten von Chlor ein aus Alkohol in gelben Nadeln krystallisierendes Produkt vom Schmelzpunkt 139°. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe.

[2-Chlor-4-methyl-phenylhydrazono]-chloressigsäureäthylester, Oxalsäure-äthylester-[chlorid-(2-chlor-4-methyl-phenylhydrazon)] $C_{11}H_{12}O_2N_2Cl_2 = CH_3 \cdot C_6H_3Cl \cdot NH \cdot N{:}CCl \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch wiederholtes Einleiten von Chlor in eine Lösung von β-Oxo-α-p-tolylhydrazono-buttersäureäthylester in Alkohol oder besser in Aceton (BÜLOW, ENGLER, *B.* **51**, 1264). — Krystalle (aus Eisessig). F: 100°. Sehr leicht löslich in Aceton, Benzol, Essigester und Tetrachlorkohlenstoff, leicht in siedendem Alkohol und heißem Eisessig, löslich in siedendem Ligroin. — Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub in siedender wäßrig-alkoholischer Salzsäure 2-Chlor-4-methyl-anilin (B., E., *B.* **51**, 1267). Ist gegen siedendes Wasser beständig. Einw. von konz. Salpetersäure bei 45°: B., E., *B.* **51**, 1264. Liefert mit konzentriertem alkoholischem Ammoniak bei 12-stdg. Aufbewahren im offenen Gefäß bei Zimmertemperatur Oxalsäure-äthylester-[amid-(2-chlor-4-methyl-phenylhydrazon)], bei mehrtägigem Aufbewahren im geschlossenen Gefäß bei 0° Oxamid-mono-[2-chlor-4-methyl-phenylhydrazon] (B., E., *B.* **52**, 637, 642).

Oxalsäure-äthylester-[amid-(2-chlor-4-methyl-phenylhydrazon)] $C_{11}H_{14}O_2N_3Cl = CH_3\cdot C_6H_3Cl\cdot NH\cdot N:C(NH_2)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch 12-stdg. Aufbewahren von Oxalsäure-äthylester-[chlorid-(2-chlor-4-methyl-phenylhydrazon)] mit konzentriertem alkoholischem Ammoniak im offenen Gefäß bei Zimmertemperatur (Bülow, Engler, *B.* **52**, 637). — Blättchen (aus Benzol + Ligroin). F: 86°. Sehr leicht löslich in der Kälte in Alkohol, Äther, Chloroform, Aceton, Benzol, Chinolin und Pyridin, leicht löslich in Eisessig, weniger in siedendem Ligroin. — Einwirkung von konz. Salpetersäure: B., E. Beim Einleiten von Chlor in die Lösung in Eisessig erhält man ein Produkt (2-Chlor-4-methyl-benzoldiazonium-chlorid), das mit β-Naphthol zu einem roten, bei 179—179,5° schmelzenden Farbstoff kuppelt. Spaltet beim Kochen mit konz. Salzsäure 2-Chlor-4-methyl-phenylhydrazin ab. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit schwachgelber Farbe. — $C_{11}H_{14}O_2N_3Cl + HCl$. Krystallpulver. F: 173—174°. Leicht löslich in Wasser.

[2-Chlor-4-methyl-phenylhydrazono]-chloressigsäureamid, Oxalsäure-amid-[chlorid-(2-chlor-4-methyl-phenylhydrazon)] $C_9H_9ON_3Cl_2 = CH_3\cdot C_6H_3Cl\cdot NH\cdot N:CCl\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch Einleiten von Chlor in eine siedende alkoholische Lösung von β-Oxo-α-p-tolylhydrazono-buttersäureamid (Bülow, Engler, *B.* **51**, 1269). — Nadeln (aus 30%/oigem Alkohol). Leicht löslich in heißem Eisessig und siedendem Aceton, schwer in siedendem Alkohol, Benzol, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff, sehr schwer in Äther und Ligroin. — Einw. von konz. Salpetersäure, von Pyridin und von Kaliumcyanid: B., E. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe.

Oxamid-mono-[2-chlor-4-methyl-phenylhydrazon] $C_9H_{11}ON_4Cl = CH_3\cdot C_6H_3Cl\cdot NH\cdot N:C(NH_2)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch mehrtägige Einw. von alkoh. Ammoniak auf Oxalsäure-äthylester-[chlorid-(2-chlor-4-methyl-phenylhydrazon)] im geschlossenen Gefäß bei 0° (Bülow, Engler, *B.* **52**, 642). Aus Oxalsäure-amid-[chlorid-(2-chlor-4-methyl-phenylhydrazon)] und alkoh. Ammoniak (B., E., *B.* **52**, 643). — Hellgraue Nadeln (aus Benzol + Ligroin oder wäßr. Pyridin). F: 170—171°. Sehr leicht löslich in Pyridin und heißem Chloroform, leicht in kaltem Eisessig, Aceton, siedendem Alkohol und Benzol, schwer in siedendem Äther und Tetrachlorkohlenstoff, fast unlöslich in Ligroin. — Einw. von Chlor auf die Suspension in Eisessig: B., E. Einw. von Salpetersäure: B., E. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe.

Oxalsäure-hydrazid-[amid-(2-chlor-4-methyl-phenylhydrazon)] $C_9H_{12}ON_5Cl = CH_3\cdot C_6H_3Cl\cdot NH\cdot N:C(NH_2)\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2$. *B.* Durch Kochen von Oxalsäure-äthylester-[amid-(2-chlor-4-methyl-phenylhydrazon)] mit Hydrazinhydrat in Alkohol (Bülow, Engler, *B.* **52**, 644). — Fast farblose Prismen (aus Alkohol). F: 199°. Sehr leicht löslich in Eisessig, leicht in kaltem Aceton, siedendem Alkohol und Chloroform, schwer in Äther, Benzol, Ligroin und Tetrachlorkohlenstoff. Löslich in verd. Salzsäure und verd. Schwefelsäure; auf Zusatz von Natriumnitrit zu den farblosen sauren Lösungen entsteht eine milchige Trübung. — Einw. von rauchender Salpetersäure: B., E. Einw. von Chlor in essigsaurer Lösung: B., E. Liefert beim Kochen mit Diacetbernsteinsäurediäthylester in Alkohol Oxalsäure-{[2.5-dimethyl-3.4-bis-carbäthoxy-pyrryl-(1)]-amid}-[amid-(2-chlor-4-methyl-phenylhydrazon)]

$$CH_3\cdot C_6H_3Cl\cdot NH\cdot N:C(NH_2)\cdot CO\cdot NH\cdot N\left\langle\begin{matrix}C(CH_3):C\cdot CO_2\cdot C_2H_5\\ |\\ C(CH_3):C\cdot CO_2\cdot C_2H_5\end{matrix}\right.$$

(Syst. No. 3276) (B., E., *B.* **52**, 650).

Oxalsäure-benzalhydrazid-[amid-(2-chlor-4-methyl-phenylhydrazon)] $C_{16}H_{16}ON_5Cl = CH_3\cdot C_6H_3Cl\cdot NH\cdot N:C(NH_2)\cdot CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Kochen von Oxalsäure-hydrazid-[amid-(2-chlor-4-methyl-phenylhydrazon)] mit Benzaldehyd in Alkohol (Bülow, Engler, *B.* **52**, 645). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 203°. Sehr leicht löslich in Pyridin und kaltem Aceton, leicht in siedendem Alkohol, Eisessig, Chloroform und Benzol, schwer in Tetrachlorkohlenstoff, Äther und Ligroin. Einw. von konz. Salpetersäure: B., E. Einw. von Chlor auf die Lösung in Eisessig: B., E. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe.

Oxalsäure-[2.5-dichlor-benzalhydrazid]-[amid-(2-chlor-4-methyl-phenylhydrazon)] $C_{16}H_{14}ON_5Cl_3 = CH_3\cdot C_6H_3Cl\cdot NH\cdot N\cdot C(NH_2)\cdot CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_3Cl_2$. *B.* Durch Kochen von Oxalsäure-hydrazid-[amid-(2-chlor-4-methyl-phenylhydrazon)] mit 2.5-Dichlor-benzaldehyd in Alkohol (Bülow, Engler, *B.* **52**, 647). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 262°. Unlöslich in Ligroin, sehr schwer löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Benzol, Chloroform, Eisessig und Tetrachlorkohlenstoff, leicht in siedendem Pyridin. Unlöslich in verd. Mineralsäuren. — Bleibt bei Einw. von verd. Natronlauge unverändert. Einw. von Chlor auf die Suspension in Eisessig oder verd. Mineralsäure: B., E.

Oxalsäure-[α-methyl-benzalhydrazid]-[amid-(2-chlor-4-methyl-phenylhydrazon)] $C_{17}H_{18}ON_5Cl = CH_3\cdot C_6H_3Cl\cdot NH\cdot N:C(NH_2)\cdot CO\cdot NH\cdot N:C(CH_3)\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Kochen von Oxalsäure-hydrazid-[amid-(2-chlor-4-methyl-phenylhydrazon)] mit Acetophenon in Alkohol (Bülow, Engler, *B.* **52**, 649). — Nadeln (aus Alkohol). F: 229°.

Sehr leicht löslich in Pyridin, leicht in heißem Eisessig und siedendem Aceton, löslich in siedendem Chloroform, weniger löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Äther, Tetrachlorkohlenstoff und Ligroin. — Löst sich in konz. Salzsäure mit schwachgelber Farbe; die Lösung erstarrt nach kurzer Zeit unter Abscheidung von Oxalsäure-hydrazid-[amid-(2-chlor-4-methyl-phenylhydrazon)]-hydrochlorid und Acetophenon. Einw. von Chlor auf die Suspension in Eisessig: B., E.

Oxalsäure-[3-oxy-benzalhydrazid]-[amid-(2-chlor-4-methyl-phenylhydrazon)] $C_{16}H_{16}O_2N_5Cl = CH_3\cdot C_6H_3Cl\cdot NH\cdot N:C(NH_2)\cdot CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Durch Kochen von Oxalsäure-hydrazid-[amid-(2-chlor-4-methyl-phenylhydrazon)] mit 3-Oxy-benzaldehyd in Alkohol (Bülow, Engler, *B.* **52**, 646). — Krystallpulver (aus Alkohol). F: 234°. Sehr leicht löslich in Pyridin, leicht in kaltem Aceton, löslich in siedendem Alkohol und Eisessig, schwer löslich in siedendem Benzol, Äther, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff, sehr schwer in Ligroin. Löst sich in sehr verd. Kalilauge mit schwachgelber Farbe und wird aus dieser Lösung durch Kohlensäure unverändert wieder abgeschieden. Löslich in verd. Salzsäure. — Einw. von konz. Salpetersäure: B., E. Einw. von Chlor auf die Lösung in Eisessig oder verd. Salzsäure: B., E.

Oxalsäure-[4-oxy-benzalhydrazid]-[amid-(2-chlor-4-methyl-phenylhydrazon)] $C_{16}H_{16}O_2N_5Cl = CH_3\cdot C_6H_3Cl\cdot NH\cdot N:C(NH_2)\cdot CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Durch Kochen von Oxalsäure-hydrazid-[amid-(2-chlor-4-methyl-phenylhydrazon)] mit 4-Oxy-benzaldehyd in Alkohol (Bülow, Engler, *B.* **52**, 646). — Hellgelbe Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 245°. Sehr leicht löslich in kaltem Pyridin, Aceton und Nitrobenzol, leicht in siedendem Alkohol und Eisessig, schwer in Äther, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff, sehr schwer in Ligroin. Löst sich in verd. Kalilauge mit schwachgelber Farbe und fällt aus dieser Lösung beim Einleiten von Kohlensäure wieder aus. — Einw. von Chlor auf die Lösung in Eisessig: B., E.

Oxalsäure-vanillalhydrazid-[amid-(2-chlor-4-methyl-phenylhydrazon)] $C_{17}H_{18}O_3N_5Cl = CH_3\cdot C_6H_3Cl\cdot NH\cdot N:C(NH_2)\cdot CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_3(OH)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von Oxalsäure-hydrazid-[amid-(2-chlor-4-methyl-phenylhydrazon)] mit Vanillin in Alkohol (Bülow, Engler, *B.* **52**, 648). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 215°. Sehr leicht löslich in Pyridin und Aceton, leicht in siedendem Alkohol und Eisessig, schwer löslich in Äther, Benzol, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff. Löst sich in verd. Laugen und wird aus diesen Lösungen durch Kohlensäure wieder ausgefällt. — Die gelbe Lösung in konz. Schwefelsäure trübt sich auf Zusatz von Kaliumnitrit-Lösung milchig. Einw. von Chlor in Eisessig: B., E.

Mesoxalsäure-äthylester-nitril-[2-chlor-4-methyl-phenylhydrazon], [2-Chlor-4-methyl-phenylhydrazono]-cyanessigsäureäthylester $C_{12}H_{12}O_2N_3Cl = CH_3\cdot C_6H_3Cl\cdot NH\cdot N:C(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von Kaliumcyanid auf Oxalsäure-äthylester-[chlorid-(2-chlor-4-methyl-phenylhydrazon)] in verd. Alkohol (Bülow, Engler, *B.* **51**, 1265). Durch Diazotieren von 3-Chlor-4-amino-toluol in salzsaurer Lösung unterhalb 20° und Einw. der Diazoniumsalz-Lösung auf Cyanessigsäureäthylester und Natriumacetat in Alkohol unterhalb 1° (B., E., *B.* **51**, 1267). — Goldgelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 160°. Sehr leicht löslich in Pyridin, leicht in Benzol, kaltem Chloroform, Essigester, siedendem Aceton, siedendem Tetrachlorkohlenstoff und Eisessig, weniger in Äther und Alkohol, schwer in Ligroin. Löst sich in verd. Kalilauge mit gelber Farbe; fällt beim Einleiten von Kohlendioxyd aus dieser Lösung wieder aus. — Einw. von konz. Salpetersäure: B., E. Einw. von Chlor auf die Suspension in Alkohol unterhalb 40°: B., E. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe.

3-Brom-4-hydrazino-toluol, 2-Brom-4-methyl-phenylhydrazin $C_7H_9N_2Br$, s. nebenstehende Formel *(S. 528)*. F: 94,2° (Chattaway, Hodgson, *Soc.* **109**, 583). — Oxydiert sich an der Luft rasch unter Braunfärbung zu 3-Brom-toluol und Stickstoff.

CH_3 / Br / $NH\cdot NH_2$

2-Nitro-benzaldehyd-[2-brom-4-methyl-phenylhydrazon] $C_{14}H_{12}O_2N_3Br = CH_3\cdot C_6H_3Br\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Aus 2-Brom-4-methyl-phenylhydrazin und 2-Nitro-benzaldehyd in Alkohol (Chattaway, Hodgson, *Soc.* **109**, 584). — Scharlachrote Tafeln (aus Eisessig). F: 178°. Sehr schwer löslich in siedendem Alkohol, sehr leicht in siedendem Eisessig.

3-Nitro-benzaldehyd-[2-brom-4-methyl-phenylhydrazon] $C_{14}H_{12}O_2N_3Br = CH_3\cdot C_6H_3Br\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Aus 2-Brom-4-methyl-phenylhydrazin und 3-Nitro-benzaldehyd in Alkohol (Chattaway, Hodgson, *Soc.* **109**, 585). — Orangefarbene Prismen (aus Eisessig). F: 174°. Sehr schwer löslich in siedendem Alkohol und Eisessig.

[4-Nitro-benzaldehyd]-[2-brom-4-methyl-phenylhydrazon] $C_{14}H_{12}O_2N_3Br = CH_3\cdot C_6H_3Br\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Aus 4-Nitro-benzaldehyd und 2-Brom-4-methyl-phenylhydrazin in Alkohol (Chattaway, Hodgson, *Soc.* **109**, 585). — Rote Prismen (aus Eisessig). F: 154,5°. Schwer löslich in siedendem Alkohol, ziemlich leicht in siedendem Eisessig.

Zimtaldehyd-[2-brom-4-methyl-phenylhydrazon] $C_{16}H_{15}N_2Br = CH_3 \cdot C_6H_3Br \cdot NH \cdot N:CH \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Zimtaldehyd und 2-Brom-4-methyl-phenylhydrazin in Alkohol (CHATTAWAY, HODGSON, *Soc.* **109**, 586). — Gelbe Tafeln (aus Alkohol oder Eisessig). F: 120°. Leicht löslich in siedendem Alkohol und siedendem Eisessig mit gelber Farbe.

Anisaldehyd-[2-brom-4-methyl-phenylhydrazon] $C_{15}H_{15}ON_2Br = CH_3 \cdot C_6H_3Br \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus Anisaldehyd und 2-Brom-4-methyl-phenylhydrazin in Alkohol (CHATTAWAY, HODGSON, *Soc.* **109**, 585). — Nadeln (aus Alkohol). F: 89°. Leicht löslich in siedendem Alkohol.

β-Acetyl-2-brom-4-methyl-phenylhydrazin $C_9H_{11}ON_2Br = CH_3 \cdot C_6H_3Br \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ *(S. 529)*. Prismen (aus Alkohol). F: 130,5° (CHATTAWAY, HODGSON, *Soc.* **109**, 583).

β-Benzoyl-2-brom-4-methyl-phenylhydrazin $C_{14}H_{13}ON_2Br = CH_3 \cdot C_6H_3Br \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 2-Brom-4-methyl-phenylhydrazin und Benzoylchlorid in Gegenwart von verd. Alkalilauge oder Pyridin (CHATTAWAY, HODGSON, *Soc.* **109**, 583). — Prismen (aus Alkohol). F: 144°. Leicht löslich in siedendem Alkohol.

β-[2-Nitro-benzoyl]-2-brom-4-methyl-phenylhydrazin $C_{14}H_{12}O_3N_3Br = CH_3 \cdot C_6H_3Br \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus 2-Brom-4-methyl-phenylhydrazin und 2-Nitrobenzoylchlorid in Äther in Gegenwart von Pyridin (CHATTAWAY, HODGSON, *Soc.* **109**, 583). — Blaßgelbe Prismen (aus Eisessig). F: 177°. Leicht löslich in siedendem Alkohol und siedendem Eisessig.

β-[3-Nitro-benzoyl]-2-brom-4-methyl-phenylhydrazin $C_{14}H_{12}O_3N_3Br = CH_3 \cdot C_6H_3Br \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus 2-Brom-4-methyl-phenylhydrazin und 3-Nitrobenzoylchlorid in Äther in Gegenwart von Pyridin (CHATTAWAY, HODGSON, *Soc.* **109**, 584). — Hellorangefarbene Prismen (aus Eisessig). F: 171°. Leicht löslich in siedendem Eisessig mit hellgelber Farbe.

β-[4-Nitro-benzoyl]-2-brom-4-methyl-phenylhydrazin $C_{14}H_{12}O_3N_3Br = CH_3 \cdot C_6H_3Br \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus 2-Brom-4-methyl-phenylhydrazin und 4-Nitrobenzoylchlorid in Äther in Gegenwart von Pyridin (CHATTAWAY, HODGSON, *Soc.* **109**, 584). — Hellorangefarbene Prismen (aus Alkohol oder Eisessig). F: 159,5°. Ziemlich leicht löslich in siedendem Eisessig und siedendem Alkohol.

Benzaldehyd-[2-nitro-4-methyl-phenylhydrazon] $C_{14}H_{13}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel *(S. 530)*. Liefert beim Behandeln mit $Na_2S_2O_4$ in siedendem wäßrig-alkoholischem Ammoniak Benzaldehyd-[2-amino-4-methyl-phenylhydrazon] und N-[2-Amino-4-methyl-phenyl]-N'-benzyl-hydrazin-N'-sulfonsäure (FRANZEN, MONDLANGE, *A.* **414**, 191).

CH_3
$\cdot NO_2$
$NH \cdot N:CH \cdot C_6H_5$

β-Benzoyl-2-nitro-4-methyl-phenylhydrazin $C_{14}H_{13}O_3N_3 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Behandeln von Benzoyl-[2-nitro-4-methyl-phenyl]-diimid mit Phenylhydrazin in Äther (PONZIO, MACCIOTTA, *G.* **44** I, 272). — Braungelbe Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 164°. Leicht löslich in Aceton, ziemlich leicht in kaltem Alkohol und heißem Chloroform, schwer in Äther, Benzol und siedendem Wasser, fast unlöslich in Ligroin. Löst sich in Alkalilauge mit blauer Farbe und fällt beim Ansäuern der Lösung unverändert wieder aus.

β-[α-Imino-benzyl]-2-nitro-4-methyl-phenylhydrazin bezw. **[α-Amino-benzal]-2-nitro-4-methyl-phenylhydrazin** $C_{14}H_{14}O_2N_4 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot C_6H_5$ bezw. $CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot N:C(NH_2) \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Behandeln von [α-Nitro-benzal]-2-nitro-4-methyl-phenyl-hydrazin (s. u.) mit alkoh. Ammoniak (PONZIO, *G.* **40** I, 320). — Rotbraune Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 149°. Ziemlich leicht löslich in kaltem Alkohol, Benzol und Chloroform, sehr schwer in kaltem Ligroin, fast unlöslich in Wasser. — Liefert beim Erwärmen mit Acetanhydrid 1-[2-Nitro-4-methyl-phenyl]-5-methyl-3-phenyl-1.2.4-triazol (Syst. No. 3809). — $C_{14}H_{14}O_2N_4 + HCl$. Gelbliche Prismen. F: 260° (Zers.). Löslich in Alkohol, schwer löslich in heißem Wasser, unlöslich in Äther.

[α-Nitro-benzal]-2-nitro-4-methyl-phenylhydrazin, „Phenylnitroformaldehyd-[2-nitro-4-methyl-phenylhydrazon]" **(2-Nitro-4-methyl-benzolazo-phenylnitromethan)** $C_{14}H_{12}O_4N_4 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot N:C(NO_2) \cdot C_6H_5$ *(S. 530)*. F: 150—156° (je nach der Geschwindigkeit des Erhitzens (PONZIO, *G.* **40** I, 319). — Liefert beim Behandeln mit alkoh. Ammoniak [α-Amino-benzal]-2-nitro-4-methyl-phenylhydrazin (s. o.).

β-Oxo-α-[2-nitro-4-methyl-phenylhydrazono]-buttersäurechlorid ([2-Nitro-4-methyl-benzolazo]-acetessigsäurechlorid) $C_{11}H_{10}O_4N_3Cl = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot N:C(COCl) \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von β-Oxo-α-[2-nitro-4-methyl-phenylhydrazono]-buttersäure mit Thionylchlorid in Chlorbenzol auf 80—100° (BAYER & Co., D. R. P. 287569; *C.* **1915** II, 863; *Frdl.* **12**, 382). — Gelb. F: 157°.

β-Oxo-α-[2-nitro-4-methyl-phenylhydrazono]-buttersäureanilid ([2-Nitro-4-methyl-benzolazo]-acetessigsäureanilid) $C_{17}H_{16}O_4N_4 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot N:C(CO \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Anilin auf β-Oxo-α-[2-nitro-4-methyl-phenylhydrazono]-buttersäurechlorid in Solventnaphtha unter Kühlung (BAYER & Co., D. R. P. 293429; *C.* 1916 II, 439; *Frdl.* 12, 383). — F: 256°.

β-Benzoyl-3-nitro-4-methyl-phenylhydrazin $C_{14}H_{13}O_3N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von Benzoyl-[3-nitro-4-methyl-phenyl]-diimid mit Phenylhydrazin in Äther (PONZIO, MACCIOTTA, *G.* 44 I, 275). — Gelbliche Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 141°. Leicht löslich in heißem Benzol, ziemlich leicht in heißem Alkohol, löslich in heißem Aceton und Chloroform, schwer löslich in siedendem Wasser, unlöslich in Ligroin. Unlöslich in Alkalilauge. Löst sich in alkoh. Kalilauge mit brauner Farbe.

CH_3 / $\cdot NO_2$ / $NH \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$

β-Oxo-α-[2(oder 3)-nitro-4-methyl-phenylhydrazono]-buttersäureäthylester ([2(oder 3)-Nitro-4-methyl-benzolazo]-acetessigsäureäthylester) $C_{13}H_{15}O_5N_3 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot N:C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Bei Einw. von konz. Salpetersäure oder von Salpetersäure in Eisessig auf β-Oxo-α-p-tolylhydrazono-buttersäureäthylester (BÜLOW, ENGLER, *B.* 51, 1263). — F: 143—144°. — Gibt mit Hydrazin in Eisessig 4-[2 (oder 3)-Nitro-4-methyl-benzolazo]-3-methyl-pyrazolon-(5) (Syst. No. 3588).

β-Oxo-α-[2(oder 3)-nitro-4-methyl-phenylhydrazono]-buttersäureamid ([2(oder 3)-Nitro-4-methyl-benzolazo]-acetessigsäureamid) $C_{11}H_{12}O_4N_4 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot N:C(CO \cdot NH_2) \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Behandeln von β-Oxo-α-p-tolylhydrazono-buttersäureamid mit konz. Salpetersäure (BÜLOW, ENGLER, *B.* 51, 1268). — F: 211—212°. Löslich in Eisessig. — Gibt mit Hydrazin in Eisessig ein bei 235—235,5° schmelzendes Produkt.

4. ***ω-Hydrazino-toluol, Benzylhydrazin*** $C_7H_{10}N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot NH_2$ *(S. 531)*. *B.* Durch Reduktion von Natrium-benzylisodiazotat mit Aluminiumspänen in verd. Natronlauge unter Kühlung (THIELE, *A.* 376, 255). — Oxydiert sich beim Aufbewahren an der Luft zu Benzal-benzylhydrazin (CURTIUS, *J. pr.* [2] 85, 52). Das Hydrochlorid liefert beim Behandeln mit wäßr. Formaldehyd-Lösung unter Kühlung leicht zersetzliche, bei 64—68° schmelzende Krystalle (ZERNER, *M.* 34, 1630). Gibt bei Einw. auf Acetessigsäureäthylester unter Kühlung 1-Benzyl-3-methyl-pyrazolon-(5) (Syst. No. 3561); reagiert analog mit Benzoylessigsäureäthylester (C., *J. pr.* [2] 85, 50, 52).

Funktionelle Derivate des Benzylhydrazins.

N-Methyl-N'-benzyl-hydrazin $C_8H_{12}N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Das Dihydrochlorid entsteht beim Kochen von N-Nitroso-N-methyl-N'-benzylhydrazin oder von N'-Nitroso-N-methyl-N'-benzyl-hydrazin mit konz. Salzsäure (THIELE, *A.* 376, 265). — Liefert beim Behandeln mit Natriumnitrit in essigsaurer Lösung N-Nitroso-N-methyl-N'-benzylhydrazin (TH., *A.* 376, 263). — $C_8H_{12}N_2 + 2HCl$. Nadeln (aus Salzsäure). F: 140° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Salzsäure. Gibt mit Kupfersulfat und Natriumacetat eine zersetzliche gelbbraune Fällung, mit Eisenchlorid in Gegenwart von wenig Nitrit eine blaue Färbung.

N-Phenyl-N-benzyl-hydrazin, α-Benzyl-phenylhydrazin $C_{13}H_{14}N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(NH_2) \cdot C_6H_5$ *(S. 532)*. *B.* Beim Erhitzen einer Lösung von N-Phenyl-N-benzyl-hydrazin-hydroxymethylat in verd. Alkohol (SINGH, *Soc.* 105, 1979). — $2C_{13}H_{14}N_2 + H_4Fe(CN)_6 + 2H_2O$. Niederschlag. Zersetzt sich beim Erhitzen allmählich ohne zu schmelzen (S., *Soc.* 105, 1976). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol.

N.N-Dibenzyl-hydrazin $C_{14}H_{16}N_2 = (C_6H_5 \cdot CH_2)_2N \cdot NH_2$ *(S. 533)*. {Bei der Einw. von Quecksilberoxyd ... bildet sich das Tetrabenzyltetrazen $(C_6H_5 \cdot CH_2)_2N \cdot N:N \cdot N(CH_2 \cdot C_6H_5)_2$ (Syst. No. 2248) (C., F.)}; das Tetrazen entsteht in besserer Ausbeute bei der Oxydation mit Chinon in Alkohol bei 0° (WIELAND, FRESSEL, *A.* 392, 144).

N-Phenyl-N-benzyl-hydrazin-hydroxymethylat, N-Methyl-N-phenyl-N-benzyl-hydrazoniumhydroxyd $C_{14}H_{18}ON_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)(C_6H_5)(OH) \cdot NH_2$.

a) dl-N-Methyl-N-phenyl-N-benzyl-hydrazoniumhydroxyd. *B.* Das Jodid entsteht aus N-Phenyl-N-benzyl-hydrazin und Methyljodid oder besser aus N-Methyl-N-phenyl-hydrazin und Benzyljodid in Äther unter Kühlung (SINGH, *Soc.* 105, 1976). — Die freie Base ist ein stark basisches Öl (S., *Soc.* 105, 1979). — Zerfällt beim Erhitzen in wäßrig-alkoholischer Lösung in Methanol und N-Phenyl-N-benzyl-hydrazin (S., *Soc.* 105, 1973, 1979). Das Jodid gibt bei Einw. von Magnesium in methylalkoholischer Lösung Methyl-benzylanilin und Ammoniak (S., *Soc.* 109, 790). Trennung in die optisch aktiven Komponenten über die Salze der [d-Campher]-β-sulfonsäure und der α-Brom-[d-campher]-β-sulfonsäure: S., *Soc.* 105, 1979.

Salze: S., *Soc.* **105**, 1976. — Chlorid $C_{14}H_{17}N_2\cdot Cl$. Prismen. F: 158—159° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Benzol und Äther. — Jodid $C_{14}H_{17}N_2\cdot I$. Krystalle (aus Alkohol). F: 122° (Zers.; nach vorheriger Rotfärbung). Löslich in Methanol und Aceton, schwer löslich in Alkohol und Chloroform, sehr schwer in kaltem Wasser, unlöslich in Benzol und Äther. — $C_{14}H_{17}N_2\cdot Cl + AuCl_3$. Gelbe Prismen (aus verd. Salzsäure). F: 134° (Zers.). Löslich in heißem Wasser. — $2C_{14}H_{17}N_2\cdot I + HgI_2$. Prismen (aus Methanol). F: 135° bis 136° (Zers.). Sehr leicht löslich in Aceton, ziemlich leicht in Methanol, schwer in kaltem Alkohol, unlöslich in Äther und Wasser. — $C_{14}H_{17}N_2\cdot I + HgI_2$. Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 128—129° (Zers.). Sehr leicht löslich in Aceton und Methanol, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther, Chloroform und Wasser. — $[C_{14}H_{17}N_2]_3H_5Fe_2(CN)_{12}$. Niederschlag. Zersetzt sich beim Erhitzen allmählich, ohne zu schmelzen. Fast unlöslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln. — $[C_{14}H_{17}N_2]_3HFe(CN)_6 + H_2O$. Gelbe Prismen. F: 140° (Zers.). Löslich in Wasser und Methanol, unlöslich in Chloroform und Äther. Zersetzt sich beim Aufbewahren bei ca. 100°. — $2C_{14}H_{17}N_2\cdot Cl + PtCl_4$. Orangefarbene Nadeln (aus verd. Salzsäure). F: 162° (Zers.). Unlöslich in organischen Lösungsmitteln, löslich in siedendem Wasser. — Pikrat $C_{14}H_{17}N_2\cdot O\cdot C_6H_2(NO_2)_3$. Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 152° (Zers.). Sehr leicht löslich in Aceton, ziemlich leicht in Methanol, schwer in kaltem Alkohol und Chloroform, unlöslich in Äther und Wasser. — Salz der [d-Campher]-β-sulfonsäure $C_{14}H_{17}N_2\cdot C_{10}H_{15}O_4S$. F: 170–171°. Sehr leicht löslich in Methanol und Chloroform, ziemlich leicht in Wasser und Alkohol, schwer in Benzol, unlöslich in Äther. — Salz der α-Brom-[d-campher]-β-sulfonsäure $C_{14}H_{17}N_2\cdot C_{10}H_{14}O_4BrS$. F: 173—175°.

b) d-N-Methyl-N-phenyl-N-benzyl-hydrazoniumhydroxyd. *B.* Das [d-Campher]-β-sulfonat bezw. das α-Brom-[d-campher]-β-sulfonat erhält man durch fraktionierte Krystallisation der entsprechenden Salze der dl-Form aus Methanol + Äther (SINGH, *Soc.* **105**, 1979). — Jodid. Prismen. F: 114° (Zers.). Die Lösungen in Methanol und in Chloroform zersetzen sich allmählich unter Gelbfärbung. Rotation der Lösungen in Methanol und Chloroform: S., *Soc.* **105**, 1983. — $C_{14}H_{17}N_2\cdot Cl + AuCl_3$. F: 128—129°. Leicht löslich in Methanol und Alkohol, schwer in Chloroform, unlöslich in Wasser und Äther. $[\alpha]_D^{24,5}$: +14,5° (in Methanol; c = 0,6). — $2C_{14}H_{17}N_2\cdot I + HgI_2$. F: 128—129° (Zers.). $[\alpha]_D^{26}$: +16,0° (in Aceton; c = 1,2). Die Lösung in Aceton zersetzt sich bei längerem Aufbewahren unter Gelbfärbung. — $C_{14}H_{17}N_2\cdot I + HgI_2$. F: 124° (Zers.). $[\alpha]_D^{26}$: +11,08° (in Aceton; c = 0,7). — $2C_{14}H_{17}N_2\cdot Cl + PtCl_4$. F: 154° (Zers.). Unlöslich. — Pikrat $C_{14}H_{17}N_2\cdot O\cdot C_6H_2(NO_2)_3$. Gelbe Prismen (aus Alkohol + Äther). F: 146—147° (Zers.). $[\alpha]_D^{25}$: +20,3° (in Methanol; c = 0,5); $[\alpha]_D^{21,5}$: +57,5° (in Chloroform; c = 0,2). — Salz der [d-Campher]-β-sulfonsäure $C_{14}H_{17}N_2\cdot C_{10}H_{15}O_4S$. Krystalle (aus Methanol + Äther). F: 176—177°. $[\alpha]_D^{29-30}$: +38,4° (in Wasser; c = 0,5). — Salz der α-Brom-[d-campher]-β-sulfonsäure $C_{14}H_{17}N_2\cdot C_{10}H_{14}O_4BrS$. Krystalle (aus Methanol + Äther). F: 197°. Ziemlich leicht löslich in Methanol und Wasser, unlöslich in Äther und Benzol. $[\alpha]_D^{24}$: +78,6° (in Methanol; c = 0,5); $[\alpha]_D^{26}$: +86,6° (in Chloroform; c = 0,6).

c) l-N-Methyl-N-phenyl-N-benzyl-hydrazoniumhydroxyd. *B.* s. o. bei der d-Form. — Die Salze wurden nicht optisch rein erhalten. — Jodid. Prismen. F: 123—124° (Zers.) (SINGH, *Soc.* **105**, 1981). $[\alpha]_D$: ca. —3° (in Methanol; c = 0,6). — Pikrat $C_{14}H_{17}N_2\cdot O\cdot C_6H_2(NO_2)_3$. Krystalle. F: 146° (Zers.). Sehr leicht löslich in Aceton und Methanol, schwerer in Chloroform, unlöslich in Äther und Wasser. $[\alpha]_D^{26}$: ca. —14° (in Methanol; c = 0,6); $[\alpha]_D^{25}$: ca. —43° (in Chloroform; c = 0,45). — Salz der α-Brom-[d-campher]-β-sulfonsäure $C_{14}H_{17}N_2\cdot C_{10}H_{14}O_4BrS$. Krystalle (aus Chloroform oder Aceton). F: 166—167°. Sehr leicht löslich in Methanol, Aceton und Chloroform, schwerer in Alkohol und Wasser, unlöslich in Äther. Ein Präparat, das ca. 19% Salz der d-Form enthielt, zeigte $[\alpha]_D^{26,5}$: +49° (in Methanol; c = 0,6).

N-Phenyl-N-benzyl-hydrazin-hydroxypropylat, N-Propyl-N-phenyl-N-benzyl-hydrazoniumhydroxyd $C_{16}H_{22}ON_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(C_6H_5)(CH_2\cdot C_2H_5)(OH)\cdot NH_2$. *B.* Das Jodid entsteht aus N-Propyl-N-phenyl-hydrazin und 1 Mol Benzyljodid in Äther unter Kühlung (SINGH, *Soc.* **117**, 1207). — Die Lösung des Jodids in Methanol gibt bei Einw. von Zink oder Magnesium Propylbenzylanilin und Ammoniak (S., *Soc.* **109**, 791). — Jodid $C_{16}H_{21}N_2\cdot I$. Krystalle (aus Methanol + Äther). F: 125—126° (Zers.) (S., *Soc.* **117**, 1207). Sehr leicht löslich in Methanol, löslich in Alkohol, schwer löslich in Wasser, unlöslich in Benzol und Äther.

N-Phenyl-N'-benzyl-hydrazin, β-Benzyl-phenylhydrazin $C_{13}H_{14}N_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot NH\cdot NH\cdot C_6H_5$ *(S. 533)*. *B.* Bei der Reduktion von Phenyl-benzyl-diimid mit Aluminiumamalgam (THIELE, *A.* **376**, 268). — Das Hydrochlorid gibt bei der Oxydation mit Wasserstoffperoxyd in verd. Ammoniak auf dem Wasserbad oder mit Eisenchlorid-Lösung Phenylbenzyl-diimid und Benzal-phenylhydrazin (TH., *A.* **376**, 267). Beim Erhitzen des Hydrochlorids mit 10%iger Schwefelsäure auf 135—140° erhält man Benzaldehyd, Benzoesäure, Ammoniak, Anilin und andere Produkte (JACOBSON, JOST, *A.* **400**, 218).

N-Phenyl-N-benzyl-hydrazin-hydroxybenzylat, N-Phenyl-N.N-dibenzyl-hydrazoniumhydroxyd $C_{20}H_{22}ON_2 = (C_6H_5 \cdot CH_2)_2N(C_6H_5)(OH) \cdot NH_2$ *(S. 533)*. — Jodid $C_{20}H_{21}N_2 \cdot I$. Krystalle (aus Alkohol). F: 133—134° (Zers.) (SINGH, *Soc.* **105**, 1986). Löslich in kaltem Alkohol, sehr schwer löslich in Wasser, unlöslich in Äther. — $C_{20}H_{21}N_2 \cdot Cl + AuCl_3$. Gelbe Prismen (aus Methanol). F: 147—148° (Zers.). Unlöslich in Wasser. — $2C_{20}H_{21}N_2 \cdot Cl + PtCl_4$. Braune Nadeln (aus Alkohol). F: 151° (Zers.). Unlöslich in Wasser und kaltem Alkohol.

N.N'-Dibenzyl-hydrazin $C_{14}H_{16}N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ *(S. 534)*. *B.* Durch elektrolytische Reduktion von Benzaldazin in methylalkoholischer Kalilauge an einer Bleikathode bei 60° (THIELE, *A.* **376**, 261). Durch Reduktion von Dibenzyl-diimid mit Aluminiumamalgam in Äther (TH., *A.* **376**, 267). Aus N-Nitroso-N.N'-dibenzyl-hydrazin beim Kochen mit Salzsäure (TH., *A.* **376**, 260). Neben Benzaldehyd-[α.β-diphenyl-äthyl-hydrazon] beim Erwärmen von 1 Mol Benzaldazin mit 4 Mol Benzylmagnesiumchlorid in Äther auf dem Wasserbad (BUSCH, FLEISCHMANN, *B.* **43**, 746). — F: 47,0° (PASCAL, *Bl.* [4] **15**, 456). Thermische Analyse der binären Gemische mit trans-trans-α.δ-Diphenyl-α.γ-butadien (ununterbrochene Mischkrystallreihe), Benzaldazin (Eutektikum bei 38° und 84 Gew.-% N.N'-Dibenzyl-hydrazin) und Cinnamal-anilin (Eutektikum bei 35,5° und 95,5 Gew.-% N.N'-Dibenzyl-hydrazin): P., *Bl.* [4] **15**, 455, 456, 462. — Das Hydrochlorid gibt bei der Oxydation mit Eisenchlorid in wäßr. Lösung oder besser mit Wasserstoffperoxyd in ammoniakalischer Lösung auf dem Wasserbad Dibenzyl-diimid (TH., *A.* **376**, 265). — N.N'-Dibenzyl-hydrazin-hydrochlorid gibt mit Kupfersulfat und Natriumacetat in alkoh. Lösung eine orangegelbe Fällung (TH., *A.* **376**, 262).

N-Phenyl-N.N'-dibenzyl-hydrazin $C_{20}H_{20}N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(C_6H_5) \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Reduktion von Benzal-phenylbenzylhydrazin mit 4%igem Natriumamalgam in Alkohol auf dem Wasserbad (FRANZEN, KRAFT, *J. pr.* [2] **84**, 133). — Krystalline Masse. F: 42°. Sehr leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln. — Zersetzt sich an der Luft sehr leicht unter Braungelbfärbung und Abspaltung von Benzaldehyd. Wird durch Quecksilberoxyd in siedendem absolutem Alkohol, durch Pikrinsäure in Alkohol oder durch Salpetersäure zu Benzal-phenylbenzylhydrazin oxydiert. Gibt beim Kochen mit 20%iger Salzsäure Benzylchlorid und Phenylhydrazin-hydrochlorid. — $C_{20}H_{20}N_2 + HCl$. Krystalle (aus Alkohol). F: 186°. 1 g löst sich in ca. 8 cm³ siedendem Alkohol.

Tribenzylhydrazin $C_{21}H_{22}N_2 = (C_6H_5 \cdot CH_2)_2N \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Reduktion von Benzal-dibenzylhydrazin mit Natriumamalgam in siedendem Alkohol (FRANZEN, KRAFT, *J. pr.* [2] **84**, 137; vgl. a. WIELAND, SCHAMBERG, *B.* **53**, 1333). Durch Kochen von Benzylchlorid mit Hydrazinhydrat in verd. Alkohol (F., K.). — Das Hydrochlorid wird bei längerem Kochen mit 20%iger Salzsäure in Hydrazin und Benzylchlorid gespalten. — $C_{21}H_{22}N_2 + HCl$. Nadeln (aus Alkohol). F: 181°.

Benzal-benzylhydrazin, Benzaldehyd-benzylhydrazon $C_{14}H_{14}N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_5$ *(S. 534)*. *B.* Aus Dibenzyl-diimid durch Zusatz von wenig Salzsäure oder besser Natronlauge zur konzentrierten alkoholischen Lösung (THIELE, *A.* **376**, 266). Durch Aufbewahren von Benzylhydrazin an der Luft (CURTIUS, *J. pr.* [2] **85**, 52).

2.6-Dinitro-benzaldehyd-benzylhydrazon $C_{14}H_{12}O_4N_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Durch Erwärmen von 2.6-Dinitro-benzaldehyd mit Benzylhydrazin-hydrochlorid und Natriumacetat in verd. Alkohol auf dem Wasserbad (REICH, GAIGAILIAN, *B.* **46**, 2384). — Citronengelbe Krystalle (aus Essigsäure). F: 86°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Schwefelkohlenstoff, sehr leicht in Äther, Chloroform, Aceton, Benzol und Pyridin. — Gibt bei Einw. von alkoh. Kalilauge 1-Benzyl-4-nitro-indazol (Syst. No. 3473).

Benzal-phenylbenzylhydrazin, Benzaldehyd-phenylbenzylhydrazon $C_{20}H_{18}N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(C_6H_5) \cdot N:CH \cdot C_6H_5$ *(S. 534)*. Liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam in Alkohol auf dem Wasserbad N-Phenyl-N.N'-dibenzyl-hydrazin (FRANZEN, KRAFT, *J. pr.* [2] **84**, 133).

Peroxyd des Benzaldehyd-phenylbenzylhydrazons $C_{20}H_{18}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(C_6H_5) \cdot N{<}_{O_2}{>}CH \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Schütteln von Benzaldehyd-phenylbenzyl-hydrazon in Ligroin mit Sauerstoff unter Druck (BUSCH, DIETZ, *B.* **47**, 3288). — Citronengelbe Nadeln (aus Benzol + Petroläther). Zersetzt sich bei 70—71°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Petroläther. — Färbt sich am Licht sehr rasch braun und zersetzt sich auch beim Aufbewahren im Dunkeln schon nach kurzer Zeit. Die Lösungen zersetzen sich beim Erwärmen unter Gasentwicklung.

2-Nitro-benzaldehyd-phenylbenzylhydrazon $C_{20}H_{17}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(C_6H_5) \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus 2-Nitro-benzaldehyd und N-Phenyl-N-benzyl-hydrazin in heißem Alkohol + Essigsäure (VECCHIOTTI, *G.* **43** II, 640; *R. A. L.* [5] **22** II, 76). — Scheidet sich in roten Krystallen ab, die beim Umkrystallisieren aus Alkohol gelb werden. F: 105—106°.

4-Nitro-benzaldehyd-phenylbenzylhydrazon $C_{20}H_{17}O_2N_3 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(C_6H_5)\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Aus 4-Nitro-benzaldehyd und N-Phenyl-N-benzyl-hydrazin in heißem Alkohol + Essigsäure (VECCHIOTTI, *G.* **43** II, 640; *R. A. L.* [5] **22** II, 76). — Krystallisiert aus allen Lösungsmitteln in Form gelber Krystalle. Auf Zusatz von Wasser zur alkoh. Lösung scheiden sich neben gelben wenig rote Krystalle ab, die nach einigen Tagen wieder in die gelbe Form übergehen. Die gelbe Form färbt sich beim Erhitzen im Röhrchen bei 125° rot. F: 130°.

2.6-Dinitro-benzaldehyd-phenylbenzylhydrazon $C_{20}H_{16}O_4N_4 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(C_6H_5)\cdot N:CH\cdot C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Aus 2.6-Dinitro-benzaldehyd und N-Phenyl-N-benzyl-hydrazin in Alkohol + Essigsäure auf dem Wasserbad (REICH, GAIGAILIAN, *B.* **46**, 2385). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 110°.

Benzal-dibenzylhydrazin, Benzaldehyd-dibenzylhydrazon $C_{21}H_{20}N_2 = (C_6H_5\cdot CH_2)_2N\cdot N:CH\cdot C_6H_5$ *(S. 535)*. Liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam in siedendem Alkohol Tribenzylhydrazin (FRANZEN, KRAFT, *J. pr.* [2] **84**, 137).

2-Jod-phenylacetaldehyd-phenylbenzylhydrazon $C_{21}H_{19}N_2I = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(C_6H_5)\cdot N:CH\cdot CH_2\cdot C_6H_4I$. *B.* Durch Erwärmen von 2-Jod-phenylacetaldehyd mit N-Phenyl-N-benzyl-hydrazin in Alkohol (WEITZENBÖCK, *M.* **34**, 213). — Nadeln (aus Alkohol). F: 104° bis 105°. — Zersetzt sich beim Erhitzen mit Kupferpulver.

p-Toluylaldehyd-phenylbenzylhydrazon $C_{21}H_{20}N_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(C_6H_5)\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ *(S. 535)* (GRAZIANI, BOVINI, *R. A. L.* [5] **22** II, 40; *G.* **43** II, 687). Nadeln. F: 123—124°.

4-Isopropyl-benzaldehyd-phenylbenzylhydrazon, Cuminol-phenylbenzylhydrazon $C_{23}H_{24}N_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(C_6H_5)\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot CH(CH_3)_2$ *(S. 535)*. F: 88,5° (GRAZIANI, BOVINI, *R. A. L.* [5] **22** II, 39; *G.* **43** II, 686).

Zimtaldehyd-phenylbenzylhydrazon $C_{22}H_{20}N_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(C_6H_5)\cdot N:CH\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Zimtaldehyd und N-Phenyl-N-benzyl-hydrazin in essigsaurer Lösung (GRAZIANI, BOVINI, *R. A. L.* [5] **22** II, 39; *G.* **43** II, 686). — Citronengelbes Krystallpulver (aus Alkohol + Benzol). F: 167—168°. Schwer löslich in siedendem Alkohol, leicht in heißem Benzol.

Benzophenon-benzylphenylhydrazon $C_{26}H_{22}N_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(C_6H_5)\cdot N:C(C_6H_5)_2$. *B.* Durch Kochen von Benzophenon mit N-Phenyl-N-benzyl-hydrazin in Alkohol + Eisessig (BOVINI, *R. A. L.* [5] **22** II, 465). — Goldgelbe Schuppen (aus Alkohol). F: 105—106°.

Salicylaldehyd-phenylbenzylhydrazon $C_{20}H_{18}ON_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(C_6H_5)\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$ *(S. 536)*. F: 116—116,5° (GRAZIANI, BOVINI, *R. A. L.* [5] **22** II, 39; *G.* **43** II, 687). Schwer löslich in siedender verdünnter Natronlauge (TORREY, BREWSTER, *Am. Soc.* **35**, 441). — Gibt mit Eisenchlorid keine Färbung (T., BR.).

2-Acetoxy-benzaldehyd-phenylbenzylhydrazon, Acetylsalicylaldehyd-phenylbenzylhydrazon $C_{22}H_{20}O_2N_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(C_6H_5)\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$ *(S. 536)*. *B.* Aus Salicylaldehyd-phenylbenzylhydrazon und Acetylchlorid in Pyridin bei Zimmertemperatur (TORREY, BREWSTER, *Am. Soc.* **35**, 441). — Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 137° bis 139°.

Anisaldehyd-phenylbenzylhydrazon $C_{21}H_{20}ON_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(C_6H_5)\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$ *(S. 536)*. F: 130,5° (GRAZIANI, BOVINI, *R. A. L.* [5] **22** II, 39; *G.* **43** II, 686).

2-Oxy-naphthaldehyd-(1)-phenylbenzylhydrazon $C_{24}H_{20}ON_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(C_6H_5)\cdot N:CH\cdot C_{10}H_6\cdot OH$. *B.* Durch Erwärmen von 2-Oxy-naphthaldehyd-(1) mit N-Phenyl-N-benzyl-hydrazin in Alkohol + Eisessig (TORREY, BREWSTER, *Am. Soc.* **35**, 437). — Schwachgrüne Krystalle (aus Eisessig). F: 152—153°. Schwer löslich in Alkohol, löslich in Eisessig, leicht löslich in Benzol. Unlöslich in siedender Natronlauge. — Läßt sich durch Behandeln mit Acetylchlorid und Pyridin oder mit Acetanhydrid in Gegenwart von wasserfreiem Natriumacetat nicht acetylieren.

Methyl-[1-oxy-naphthyl-(2)]-keton-phenylbenzylhydrazon $C_{25}H_{22}ON_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(C_6H_5)\cdot N:C(CH_3)\cdot C_{10}H_6\cdot OH$. *B.* Durch Kochen von 2-Acetyl-naphthol-(1) mit N-Phenyl-N-benzyl-hydrazin (TORREY, BREWSTER, *Am. Soc.* **35**, 430). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 130—132°. Unlöslich in siedender verdünnter Natronlauge. — Die gelbe Lösung in Alkohol färbt sich auf Zusatz von Eisenchlorid tiefer gelb.

Methyl-[4-brom-1-oxy-naphthyl-(2)]-keton-phenylbenzylhydrazon $C_{25}H_{21}ON_2Br = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(C_6H_5)\cdot N:C(CH_3)\cdot C_{10}H_5Br\cdot OH$. *B.* Durch Kochen von 4-Brom-2-acetyl-naphthol-(1) mit N-Phenyl-N-benzyl-hydrazin (TORREY, BREWSTER, *Am. Soc.* **35**, 434). — Hellgelbe Krystalle. F: 125—126°. Unlöslich in heißer verdünnter Natronlauge. — Die gelbe Lösung in Alkohol färbt sich auf Zusatz von Eisenchlorid tiefer gelb.

[l - Erythrose] - phenylbenzylhydrazon $C_{17}H_{20}O_3N_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(C_6H_5)\cdot N:CH\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot OH$ *(S. 537)*. Nadeln (aus Benzol). F: 105—106° (WEERMAN, *R.* 37, 36). Schwer löslich in kaltem Benzol. $[\alpha]_D^{18}$: +32,4° (in 95%igem Alkohol; p = 5,5).

Methyltetrose - phenylbenzylhydrazon $C_{18}H_{22}O_3N_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(C_6H_5)\cdot N:CH[CH(OH)]_3\cdot CH_3$. *B.* Aus der durch Reduktion von α.β-Dioxy-γ-n-valerolacton erhaltenen Methyltetrose (Ergw. Bd. I, S. 432) und N-Phenyl-N-benzyl-hydrazin in kaltem Alkohol (GILMOUR, *Soc.* 105, 78). — Nadeln (aus Wasser). F: 99—100°. Leicht löslich in Benzol, Alkohol und Äther, sehr schwer in kaltem Wasser.

[d - Ribose] - phenylbenzylhydrazon $C_{18}H_{22}O_4N_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(C_6H_5)\cdot N:CH\cdot [CH(OH)]_3\cdot CH_2\cdot OH$ *(S. 537)*. F: 129° (HAISER, WENZEL, *M.* 31, 359).

[d - Arabinose] - phenylbenzylhydrazon $C_{18}H_{22}O_4N_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(C_6H_5)\cdot N:CH\cdot [CH(OH)]_3\cdot CH_2\cdot OH$ *(S. 537)*. Blätter (aus 75%igem Methanol). F: 177—178° (korr.) (E. FISCHER, BERGMANN, SCHOTTE, *B.* 53, 521). $[\alpha]_D^{16}$: +14,4° (in Methanol; p = 0,5).

Hexantetrol-(3.4.5.6)-al-(1)-phenylbenzylhydrazon, „2-Desoxy-glucose-phenylbenzylhydrazon" $C_{19}H_{24}O_4N_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(C_6H_5)\cdot N:CH\cdot CH_2\cdot [CH(OH)]_3\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus Hexantetrol-(3.4.5.6)-al-(1) (Ergw. Bd. I, S. 442) und N-Phenyl-N-benzyl-hydrazin in Alkohol (BERGMANN, SCHOTTE, *B.* 54, 453, 455). — Nadeln (aus Essigester). F: 157—158° (Zers.). Schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln, ziemlich leicht in heißem Methanol und heißem Alkohol, löst sich in ca. 50 Tln. heißem Essigester. $[\alpha]_D^{15}$: +8,1° (in Methanol; p = 0,7).

Tetraacetylderivat des Hexantetrol - (3.4.5.6) - al - (1) - phenylbenzylhydrazons $C_{27}H_{32}O_8N_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(C_6H_5)\cdot N:CH\cdot CH_2\cdot [CH(O\cdot CO\cdot CH_3)]_3\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Behandeln der vorangehenden Verbindung mit Acetanhydrid und Pyridin (BERGMANN, SCHOTTE, *B.* 54, 454). — Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 113—114°; verkohlt etwas oberhalb des Schmelzpunkts. Leicht löslich in Alkohol, Essigester, Benzol und Chloroform, sehr schwer in Petroläther und Wasser. $[\alpha]_D^{17}$: +35,35° (in Tetrachloräthan; p = 7,7).

[d - Altrose] - phenylbenzylhydrazon $C_{19}H_{24}O_5N_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(C_6H_5)\cdot N:CH\cdot [CH(OH)]_4\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus d-Altrose und N-Phenyl-N-benzyl-hydrazin in wäßrig-alkoholischer Essigsäure (LEVENE, JACOBS, *B.* 43, 3144). — Gelbliche Blättchen (aus Alkohol). F: 148—150° (korr.). α_D: +0,13° (in absol. Alkohol, c = 1,0; l = 1 dm).

N'-Chloracetyl-N-phenyl-N-benzyl-hydrazin, β-Chloracetyl-α-benzyl-phenylhydrazin $C_{15}H_{15}ON_2Cl = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(C_6H_5)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2Cl$. *B.* Aus N-Phenyl-N-benzylhydrazin und Chloracetylchlorid in Toluol bei Gegenwart von Alkalilauge (JACOBS, HEIDELBERGER, *J. biol. Chem.* 21, 474). — Krystalle (aus Methanol). F: 113° (korr.). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Ligroin. — Verbindung mit Hexamethylentetramin s. Ergw. Bd. I, S. 317.

N'-Acetyl-N-phenyl-N.N'-dibenzyl-hydrazin $C_{22}H_{22}ON_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(C_6H_5)\cdot N(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von N-Phenyl-N.N'-dibenzyl-hydrazin-hydrochlorid mit Acetanhydrid in Benzol (FRANZEN, KRAFT, *J. pr.* [2] 84, 136). — Krystallpulver (aus Alkohol). F: 78°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

N'-Benzoyl-N-phenyl-N.N'-dibenzyl-hydrazin $C_{27}H_{24}ON_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(C_6H_5)\cdot N(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Kochen von N-Phenyl-N.N'-dibenzyl-hydrazin-hydrochlorid mit Benzoylchlorid in Benzol (FRANZEN, KRAFT, *J. pr.* [2] 84, 135). — Krystalle (aus Alkohol). F: 107°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

2 - Benzyl - 1 - benzal - semicarbazid, Benzaldehyd - [2 - benzyl - semicarbazon] $C_{15}H_{15}ON_3 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(CO\cdot NH_2)\cdot N:CH\cdot C_6H_5$ *(S. 541)*. *B.* Durch Einw. von Kaliumcyanat auf Benzal-benzylhydrazin in Eisessig (BAILEY, MOORE, *Am. Soc.* 39, 290). — Tafeln (aus Äther). F: 156°. Leicht löslich in Essigester und Eisessig, unlöslich in Wasser. Unlöslich in Säuren und Alkalien. — Gibt bei der Oxydation mit Ferrichlorid in alkoh. Lösung 1-Benzyl-5-oxy-3-phenyl-1.2.4-triazol (Syst. No. 3876).

1-Benzyl-semicarbazid $C_8H_{11}ON_3 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch Reduktion von Benzaldehyd-semicarbazon mit Natriumamalgam in 85%igem Alkohol bei 80° (KESSLER, RUPE, *B.* 45, 26). — Blättchen (aus Alkohol oder Amylalkohol). F: 155°. Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln außer Wasser, Benzol und Toluol. Leicht löslich in kalten verdünnten Säuren. — Reduziert ammoniakalische Silbernitratlösung und Goldchloridlösung in der Kälte, FEHLINGsche Lösung erst beim Kochen. Liefert bei Einw. von Natriumnitrit in salzsaurer Lösung unter Kühlung 1-Nitroso-1-benzyl-semicarbazid. Die Salze werden durch Wasser hydrolysiert. — $C_8H_{11}ON_3 + HCl$. Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 178—180°. — Sulfat. Nadeln (aus Alkohol). F: 158°. — Pikrat. Gelbe Nadeln. F: 161° bis 162°. — Oxalat. F: 178—179° (Zers.).

4-Phenyl-1-benzyl-semicarbazid $C_{14}H_{15}ON_3 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Reduktion von 4-Phenyl-1-benzal-semicarbazid mit Natriumamalgam in siedendem Alkohol (BAILEY, MCPHERSON, *Am. Soc.* **39**, 1332). — Krystalle (aus Alkohol oder Benzol). F: 138°.

1-Benzyl-1-acetyl-semicarbazid $C_{10}H_{13}O_2N_3 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch Erwärmen von 1-Benzyl-semicarbazid mit Acetanhydrid (KESSLER, RUPE, *B.* **45**, 27; vgl. auch RUPE, OESTREICHER, *B.* **45**, 31). — Krystalle (aus Wasser). F: 207° (K., R.). Sehr schwer löslich in Benzol, Ligroin, Chloroform und Toluol, ziemlich schwer in Wasser (K., R.). — Gibt beim Kochen mit Barytwasser 1-Benzyl-3-oxy-5-methyl-1.2.4-triazol (Syst. No. 3872) (R., OE., *B.* **45**, 37).

1-Benzyl-1-benzoyl-semicarbazid $C_{15}H_{15}O_2N_3 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(CO\cdot C_6H_5)\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch Erwärmen von 1-Benzyl-semicarbazid mit Benzoesäureanhydrid auf dem Wasserbad (KESSLER, RUPE, *B.* **45**, 27; vgl. auch R., OESTREICHER, *B.* **45**, 31). — Nadeln (aus Nitrobenzol). F: 230°.

α-Äthyl-acetessigsäure-nitril-phenylbenzylhydrazon $C_{19}H_{21}N_3 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(C_6H_5)\cdot N:C(CH_3)\cdot CH(C_2H_5)\cdot CN$. *B.* Durch Erhitzen molekularer Mengen α-Äthyl-acetessigsäurenitril und N-Phenyl-N-benzyl-hydrazin in absol. Alkohol (MOHR, *J. pr.* [2] **90**, 236). — Prismen (aus Äther). F: 96°. — Wird beim Erwärmen mit verd. Salzsäure in die Komponenten gespalten.

β-[2.4-Dimethyl-anilino]-butyraldehyd-phenylbenzylhydrazon $C_{25}H_{29}O_3 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(C_6H_5)\cdot N:CH\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot NH\cdot C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Aus den beiden 4-Oxy-2.6.8-trimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolinen (Syst. No. 3112) durch Einw. von N-Phenyl-N-benzyl-hydrazin in Alkohol (JONES, WHITE, *Soc.* **97**, 641; vgl. EDWARDS, GARROD, JONES, *Soc.* **101**, 1378). — Krystalle (aus Alkohol). F: 120—121°.

N-Nitroso-N-benzyl-hydrazin $C_7H_9ON_3 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(NO)\cdot NH_2$ *(S. 543)*. Kondensiert sich mit Formaldehyd in verd. Schwefelsäure zu Bis-[β-nitroso-β-benzyl-hydrazino]-methan (THIELE, *A.* **376**, 251). Gibt beim Kochen mit überschüssigem Oxalsäurediäthylester Oxalsäure-äthylester-benzylamid, Stickoxydul und wenig Oxalsäure-bis-benzylamid (TH., *A.* **376**, 243, 249).

N′-Nitroso-N-methyl-N′-benzyl-hydrazin $C_8H_{11}ON_3 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(NO)\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Dimethylsulfat auf N-Nitroso-N-benzyl-hydrazin in verd. Natronlauge bei 30—35° (THIELE, *A.* **376**, 263). — Blättchen (aus Äther + Petroläther). F: 39°. Ist in den meisten organischen Lösungsmitteln leichter löslich als das isomere N-Nitroso-N-methyl-N′-benzyl-hydrazin. — Lagert sich in Gegenwart von Säuren in einigen Tagen in N-Nitroso-N-methyl-N′-benzyl-hydrazin um; bei längerer Einw. von Mineralsäuren sowie bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in Essigsäure erhält man N-Nitroso-N-methyl-N′-benzal-hydrazin (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 131). Gibt beim Kochen mit konz. Salzsäure N-Methyl-N′-benzyl-hydrazin-dihydrochlorid und geringe Mengen Methylchlorid, Benzylchlorid, Benzaldehyd und Stickstoff.

Bis-[β-nitroso-β-benzyl-hydrazino]-methan, Methylen-bis-[N′-nitroso-N′-benzyl-hydrazin] $C_{15}H_{18}O_2N_6 = [C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(NO)\cdot NH]_2CH_2$. *B.* Aus N-Nitroso-N-benzyl-hydrazin und Formaldehyd in verd. Schwefelsäure (THIELE, *A.* **376**, 251). — Tafeln (aus Methanol). F: 103°. — Gibt mit Eisenchlorid erst nach einiger Zeit eine violette Färbung.

N-Nitroso-N′-benzal-N-benzyl-hydrazin, Benzaldehyd-[N-nitroso-benzylhydrazon] $C_{14}H_{13}ON_3 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(NO)\cdot N:CH\cdot C_6H_5$ *(S. 543)*. *B.* Durch Oxydation von N-Nitroso-N.N′-dibenzyl-hydrazin mit Permanganat in essigsaurer Lösung unter Kühlung (THIELE, *A.* **376**, 260).

N-Nitroso-N′-benzoyl-N-benzyl-hydrazin $C_{14}H_{13}O_2N_3 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(NO)\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus N-Nitroso-N-benzyl-hydrazin und Benzoylchlorid in alkal. Lösung, anfangs unter Kühlung, später bei Zimmertemperatur (THIELE, *A.* **376**, 250). — Krystalle. F: 126—127°. Leicht löslich in Alkalien.

1-Nitroso-1-benzyl-semicarbazid $C_8H_{10}O_2N_4 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(NO)\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch Einw. von Natriumnitrit auf 1-Benzyl-semicarbazid in verd. Salzsäure unter Kühlung (KESSLER, RUPE, *B.* **45**, 27). — Nadeln (aus Benzol + verd. Alkohol). F: 133° (Zers.). Leicht löslich in Alkalien. — Bleibt beim Kochen mit Alkalien unverändert. Zersetzt sich beim Kochen mit verd. Schwefelsäure unter Abspaltung von Stickstoffwasserstoffsäure.

N-Nitroso-N'-benzolsulfonyl-N-benzyl-hydrazin $C_{13}H_{13}O_3N_3S$ = $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(NO) \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus N-Nitroso-N-benzyl-hydrazin und Benzolsulfochlorid in alkal. Lösung (THIELE, *A.* **376**, 251). — Gelbliche Nadeln (aus Äther + Petroläther). F: 115—116°. Leicht löslich in Sodalösung.

N-Nitroso-N-methyl-N'-benzyl-hydrazin $C_8H_{11}ON_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot N(NO) \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Benzylchlorid auf N-Nitroso-N-methyl-hydrazin in verd. Natronlauge bei 60° (THIELE, *A.* **376**, 262). Aus N-Methyl-N'-benzyl-hydrazin und Natriumnitrit in schwach essigsaurer Lösung (TH., *A.* **376**, 263). Durch mehrtägige Einw. von wenig Mineralsäure auf eine alkoh. Lösung von N'-Nitroso-N-methyl-N'-benzyl-hydrazin (TH., *A.* **376**, 264). — Fast farblose Prismen (aus Äther). F: 53°. Löst sich in den meisten organischen Lösungsmitteln mit gelber Farbe. — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in Essigsäure N-Nitroso-N-methyl-N'-benzal-hydrazin (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 131). Beim Kochen mit konz. Salzsäure erhält man N-Methyl-N'-benzyl-hydrazin-dihydrochlorid. — Gibt mit Eisenchlorid eine blaue Färbung, mit Kupfersulfat und Natriumacetat eine rotbraune Fällung.

N-Nitroso-N.N'-dibenzyl-hydrazin $C_{14}H_{15}ON_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(NO) \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus N-Nitroso-N-benzyl-hydrazin und Benzylchlorid in 10%iger Natronlauge bei 80° (THIELE, *A.* **376**, 259). Durch Einw. von überschüssigem Natriumnitrit auf N.N'-Dibenzylhydrazin-hydrochlorid in wäßr. Lösung (TH.). — Fast farblose Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 69°. — Wird durch Permanganat in essigsaurer Lösung unter Kühlung zu N-Nitroso-N'-benzal-N-benzyl-hydrazin oxydiert. Liefert beim Kochen mit Salzsäure N.N'-Dibenzylhydrazin zurück, außerdem entstehen geringe Mengen Benzaldehyd und Benzylchlorid. — Gibt mit Kupfersulfat in Gegenwart von Natriumacetat eine hellrotbraune Fällung, mit Eisenchlorid in alkoh. Lösung eine intensiv blaue Färbung.

N.N'-Dinitroso-N.N'-dibenzyl-hydrazin $C_{14}H_{14}O_2N_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(NO) \cdot N(NO) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ *(S. 543)*. *B.* {Aus salzsaurem N.N'-Dibenzyl-hydrazin .... (CURTIUS, *J. pr.* [2] **62**, 94}; vgl. THIELE, *A.* **376**, 260). — Hellgelbe Krystalle (aus Äther + Ligroin). F: 44°. — Geht beim Erwärmen in einer Wasserstoff-Atmosphäre auf 40° in Dibenzyldiimid über (TH., *A.* **376**, 261, 266).

Substitutionsprodukte des Benzylhydrazins.

3-Chlor-benzylhydrazin $C_7H_9N_2Cl = C_6H_4Cl \cdot CH_2 \cdot NH \cdot NH_2$. *B.* Durch Erhitzen von N-Nitroso-N'-[3-chlor-benzal]-N-[3-chlor-benzyl]-hydrazin mit verd. Salzsäure (CURTIUS, *J. pr.* [2] **85**, 187). — $C_7H_9N_2Cl + HCl$. Nadeln (aus Alkohol). F: 134°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol.

N.N-Bis-[3-chlor-benzyl]-hydrazin $C_{14}H_{14}N_2Cl_2 = [C_6H_4Cl \cdot CH_2]_2N \cdot NH_2$. *B.* Bei der Reduktion von Bis-[3-chlor-benzyl]-nitrosamin (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 839) mit Zinkstaub und Essigsäure in Alkohol bei 8—10° (CURTIUS, *J. pr.* [2] **85**, 182). — Die wäßr. Lösung des Hydrochlorids gibt beim Behandeln mit Natriumnitrit Bis-[3-chlor-benzyl]-amin-nitrit. — $C_{14}H_{14}N_2Cl_2 + HCl$. Blättchen (aus Alkohol). F: 200° (Zers.).

N.N'-Bis-[3-chlor-benzyl]-hydrazin $C_{14}H_{14}N_2Cl_2 = C_6H_4Cl \cdot CH_2 \cdot NH \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_4Cl$. *B.* Durch Reduktion von Bis-[3-chlor-benzal]-hydrazin mit Natriumamalgam in Alkohol (CURTIUS, *J. pr.* [2] **85**, 184). — Nadeln (aus Alkohol). F: 43°. Zersetzt sich beim Aufbewahren an der Luft. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Ligroin, unlöslich in Wasser. — $C_{14}H_{14}N_2Cl_2 + HCl$. Gelbliche Nadeln (aus verd. Salzsäure). F: 191°. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Wasser, unlöslich in Äther.

Benzaldehyd-[bis-(3-chlor-benzyl)-hydrazon] $C_{21}H_{18}N_2Cl_2 = (C_6H_4Cl \cdot CH_2)_2N \cdot N:CH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus N.N-Bis-[3-chlor-benzyl]-hydrazin und Benzaldehyd (CURTIUS, *J. pr.* [2] **85**, 182). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 66°. Leicht löslich in Äther und heißem Alkohol, unlöslich in Wasser.

N.N'-Diacetyl-N.N'-bis-[3-chlor-benzyl]-hydrazin $C_{18}H_{18}O_2N_2Cl_2 = C_6H_4Cl \cdot CH_2 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot C_6H_4Cl$. *B.* Durch wiederholtes Eindampfen einer Lösung von N.N'-Bis-[3-chlor-benzyl]-hydrazin in Acetanhydrid mit Alkohol auf dem Wasserbad (CURTIUS, *J. pr.* [2] **85**, 186). — Krystalle (aus Äther). F: 73°. Löslich in Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Wasser.

N.N'-Dibenzoyl-N.N'-bis-[3-chlor-benzyl]-hydrazin $C_{28}H_{22}O_2N_2Cl_2 = C_6H_4Cl \cdot CH_2 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot C_6H_4Cl$. *B.* Aus N.N'-Bis-[3-chlor-benzyl]-hydrazin-hydrochlorid und der berechneten Menge Benzoylchlorid auf dem Wasserbad (CURTIUS, *J. pr.* [2] **85**, 185). — Krystalle (aus Ligroin). F: 88°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Ligroin. — Ist an der Luft ziemlich beständig.

N-Nitroso-N'-[3-chlor-benzal]-N-[3-chlor-benzyl]-hydrazin $C_{14}H_{11}ON_3Cl_2 = C_6H_4Cl \cdot CH_2 \cdot N(NO) \cdot N:CH \cdot C_6H_4Cl$. *B.* Durch Erwärmen von N.N'-Dinitroso-N.N'-bis-[3-chlor-benzyl]-hydrazin mit Alkohol (CURTIUS, *J. pr.* [2] **85**, 187). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 98°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Ligroin. — Liefert beim Erhitzen mit verd. Salzsäure 3-Chlor-benzylhydrazin-hydrochlorid.

N.N'-Dinitroso-N.N'-bis-[3-chlor-benzyl]-hydrazin $C_{14}H_{12}O_2N_4Cl_2 = C_6H_4Cl\cdot CH_2\cdot N(NO)\cdot N(NO)\cdot CH_2\cdot C_6H_4Cl$. *B.* Durch Verreiben von N.N'-Bis-[3-chlor-benzyl]-hydrazin-hydrochlorid mit überschüssigem Natriumnitrit unter allmählichem Zusatz von verd. Salzsäure (CURTIUS, *J. pr.* [2] **85**, 186). — Gelbliches Krystallpulver. F: 48° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol. — Zersetzt sich beim Aufbewahren an der Luft schnell, im Vakuumexsiccator nach einigen Tagen. Liefert beim Erwärmen mit Alkohol N-Nitroso-N'-[3-chlor-benzal]-N-[3-chlor-benzyl]-hydrazin.

N-Phenyl-N-[2.6-dinitro-benzyl]-hydrazin, α-[2.6-Dinitro-benzyl]-phenylhydrazin $C_{13}H_{12}O_4N_4 = C_6H_3(NO_2)_2\cdot CH_2\cdot N(C_6H_5)\cdot NH_2$. *B.* Aus 1 Mol 2.6-Dinitro-benzylbromid und 2 Mol Phenylhydrazin in siedendem Alkohol, neben einem roten Öl, das bei der Oxydation an der Luft 2.6-Dinitro-benzaldehyd-phenylhydrazon gibt (REICH, *Bl.* [4] **21**, 116). — Rote Krystalle (aus Alkohol). F: 106—107°. — Liefert beim Behandeln mit Natriumnitrit in wäßrig-alkoholischer Salzsäure Phenyl-[2.6-dinitro-benzyl]-nitrosamin.

Brenztraubensäure - [phenyl - (2.6 - dinitro - benzyl) - hydrazon] $C_{16}H_{14}O_6N_4 = C_6H_3(NO_2)_2\cdot CH_2\cdot N(C_6H_5)\cdot N:C(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Erwärmen äquimolekularer Mengen Brenztraubensäure und N-Phenyl-N-[2.6-dinitro-benzyl]-hydrazin in Alkohol (REICH, *Bl.* [4] **21**, 117). — Rosa Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 145—146°.

3. Hydrazine $C_8H_{12}N_2$.

1. ***1¹-Hydrazino-1-äthyl-benzol, α-Hydrazino-α-phenyl-äthan, α-Phenäthylhydrazin*** $C_8H_{12}N_2 = C_6H_5\cdot CH(CH_3)\cdot NH\cdot NH_2$.

N-Äthyl-N'-phenyl-N-α-phenäthyl-hydrazin $C_{16}H_{20}N_2 = C_6H_5\cdot CH(CH_3)\cdot N(C_2H_5)\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Neben N.N-Diäthyl-N'-phenyl-hydrazin aus Diäthylnitrosamin und Phenylmagnesiumbromid (WIELAND, FRESSEL, *B.* **44**, 901). — Grünlichgelbes Öl von geraniumartigem Geruch. Kp_{10}: 177°. Schwer löslich in verd. Salzsäure. — Wird an der Luft braungrün. Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig Äthyl-dl-α-phenäthylamin und Anilin.

1-α-Phenäthyl-semicarbazid $C_9H_{13}ON_3 = C_6H_5\cdot CH(CH_3)\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Bei der Reduktion von Acetophenon-semicarbazon mit Natriumamalgam in verd. Alkohol bei 70° (RUPE, OESTREICHER, *B.* **45**, 33). — Prismen (aus Wasser). F: 142—143°. Schwer löslich in Benzol und Äther. Leicht löslich in verd. Mineralsäuren.

1-α-Phenäthyl-1-formyl-semicarbazid $C_{10}H_{13}O_2N_3 = C_6H_5\cdot CH(CH_3)\cdot N(CHO)\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus 1-α-Phenäthyl-semicarbazid und Ameisensäure auf dem Wasserbad (RUPE, OESTREICHER, *B.* **45**, 33). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 187°. Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol und Pyridin. — Gibt beim Kochen mit Barytwasser 1-α-Phenäthyl-3-oxy-1.2.4-triazol (Syst. No. 3872).

1-α-Phenäthyl-1-acetyl-semicarbazid $C_{11}H_{15}O_2N_3 = C_6H_5\cdot CH(CH_3)\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus 1-α-Phenäthyl-semicarbazid und Acetanhydrid (RUPE, OESTREICHER, *B.* **45**, 33). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 228—230°. Ziemlich schwer löslich in Wasser, schwer in Äther, Benzol und Ligroin. — Gibt beim Kochen mit Barytwasser 1-α-Phenäthyl-3-oxy-5-methyl-1.2.4-triazol (Syst. No. 3872).

2. ***3-Hydrazino-1.2-dimethyl-benzol, 3-Hydrazino-o-xylol, 2.3-Dimethyl-phenylhydrazin*** $C_8H_{12}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3-Amino-o-xylol durch aufeinanderfolgende Diazotierung und Reduktion mit Zinnchlorür in Salzsäure bei —7° (FRANZEN, ONSAGER, FAERDEN, *J. pr.* [2] **97**, 344). — Nadeln (aus Alkohol). F: 108°. Leicht löslich in heißem Alkohol. — Zersetzt sich beim Aufbewahren. Geschwindigkeit der Reduktion durch Zinnchlorür und Salzsäure bei 100°: FR., O., F., *J. pr.* [2] **97**, 347. — $C_8H_{12}N_2 + HCl$. Blättchen (aus Alkohol). F: 208°. Sehr leicht löslich in Alkohol.

CH_3 / CH_3 / $NH\cdot NH_2$

Benzaldehyd-[2.3-dimethyl-phenylhydrazon] $C_{15}H_{16}N_2 = (CH_3)_2C_6H_3\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 2.3-Dimethyl-phenylhydrazin und Benzaldehyd in essigsaurer Lösung (FRANZEN, ONSAGER, FAERDEN, *J. pr.* [2] **97**, 345). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 68°. — Verharzt rasch unter Rotfärbung.

Anisaldehyd-[2.3-dimethyl-phenylhydrazon] $C_{16}H_{18}ON_2 = (CH_3)_2C_6H_3\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 2.3-Dimethyl-phenylhydrazin und Anisaldehyd in essigsaurer Lösung (FRANZEN, ONSAGER, FAERDEN, *J. pr.* [2] **97**, 345). — Dunkelgelbes Krystallpulver (aus Alkohol). F: 98°. — Verschmiert rasch unter Braunfärbung.

α.β-Dibenzoyl-2.3-dimethyl-phenylhydrazin $C_{22}H_{20}O_2N_2 = (CH_3)_2C_6H_3\cdot N(CO\cdot C_6H_5)\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von 2.3-Dimethyl-phenylhydrazin-hydrochlorid mit Benzoylchlorid in Benzol (FRANZEN, ONSAGER, FAERDEN, *J. pr.* [2] **97**, 346). — Krystallpulver. F: 198°.

Brenztraubensäure-[2.3-dimethyl-phenylhydrazon] $C_{11}H_{14}O_2N_2 = (CH_3)_2C_6H_3\cdot NH\cdot N:C(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus 2.3-Dimethyl-phenylhydrazin-hydrochlorid und Brenztraubensäure in wäßr. Lösung (FRANZEN, ONSAGER, FAERDEN, *J. pr.* [2] **97**, 346). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 166°.

3. ***4-Hydrazino-1.2-dimethyl-benzol, 4-Hydrazino-o-xylol, 3.4-Dimethyl-phenylhydrazin*** $C_8H_{12}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man diazotiert 4-Amino-o-xylol und reduziert das Diazoniumsalz zuerst mit Natriumsulfit, dann mit Zink und Essigsäure (PADOA, GRAZIANI, *R. A. L.* [5] **19** I, 492; *G.* **41** I, 388). — Gelbliche Nadeln (aus Äther). F: 57° (P., G.). — Geschwindigkeit der Reduktion durch Zinnchlorür und Salzsäure bei 100°: FRANZEN, ONSAGER, FAERDEN, *J. pr.* [2] **97**, 349. — $C_8H_{12}N_2 + HCl$. Schuppen (aus Wasser). F: 197° (Zers.) (P., GR.).

CH_3 · CH_3 · $NH\cdot NH_2$

Benzaldehyd-[3.4-dimethyl-phenylhydrazon] $C_{15}H_{16}N_2 = (CH_3)_2C_6H_3\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 3.4-Dimethyl-phenylhydrazin-hydrochlorid und Benzaldehyd in Wasser bei Gegenwart von Natriumacetat (PADOA, GRAZIANI, *R. A. L.* [5] **19** I, 492; *G.* **41** I, 388). — Gelbliches Krystallpulver (aus Alkohol). F: 126°. — Wird im Sonnenlicht rosa und hellt sich im Dunkeln, schneller beim Erhitzen auf 120°, wieder auf.

p-Toluylaldehyd-[3.4-dimethyl-phenylhydrazon] $C_{16}H_{18}N_2 = (CH_3)_2C_6H_3\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Analog der vorhergehenden Verbindung. — Gelbes Krystallpulver (aus Alkohol). F: 135° (PADOA, GRAZIANI, *R. A. L.* [5] **19** I, 493; *G.* **41** I, 389). — Färbt sich im Sonnenlicht schwach rosa und hellt sich im Dunkeln wieder auf.

4-Isopropyl-benzaldehyd-[3.4-dimethyl-phenylhydrazon], Cuminol-[3.4-dimethyl-phenylhydrazon] $C_{18}H_{22}N_2 = (CH_3)_2C_6H_3\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Analog der vorhergehenden Verbindung. — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 143° (PADOA, GRAZIANI, *R. A. L.* [5] **19** I, 493; *G.* **41** I, 389). — Wird im Sonnenlicht rosa und hellt sich im Dunkeln, rascher beim Erhitzen auf 110°, wieder auf.

Zimtaldehyd-[3.4-dimethyl-phenylhydrazon] $C_{17}H_{18}N_2 = (CH_3)_2C_6H_3\cdot NH\cdot N:CH\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung. — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 153° (PADOA, GRAZIANI, *R. A. L.* [5] **19** I, 493; *G.* **41** I, 388).

Salicylaldehyd-[3.4-dimethyl-phenylhydrazon] $C_{15}H_{16}ON_2 = (CH_3)_2C_6H_3\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung. — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 157° (PADOA, GRAZIANI, *R. A. L.* [5] **19** I, 494; *G.* **41** I, 390). — Wird im Sonnenlicht rosa und hellt sich im Dunkeln wieder auf.

Anisaldehyd-[3.4-dimethyl-phenylhydrazon] $C_{16}H_{18}ON_2 = (CH_3)_2C_6H_3\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung. — Nadeln (aus Alkohol). F: 116° (PADOA, GRAZIANI, *R. A. L.* [5] **19** I, 493; *G.* **41** I, 388). — Wird im Sonnenlicht rot, im Dunkeln oder rascher beim Erhitzen auf 95—100° wieder farblos.

Vanillin-[3.4-dimethyl-phenylhydrazon] $C_{16}H_{18}O_2N_2 = (CH_3)_2C_6H_3\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_3(OH)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung. — Krystallpulver (aus verd. Alkohol). F: 118° (PADOA, GRAZIANI, *R. A. L.* [5] **19** I, 494; *G.* **41** I, 389).

4. ***2-Hydrazino-1.3-dimethyl-benzol, 2-Hydrazino-m-xylol, 2.6-Dimethyl-phenylhydrazin*** $C_8H_{12}N_2$, s. nebenstehende Formel (*S. 548*). Geschwindigkeit der Reduktion durch Zinnchlorür und Salzsäure bei 100°: FRANZEN, ONSAGER, FAERDEN, *J. pr.* [2] **97**, 349.

CH_3 · $NH\cdot NH_2$ · CH_3

Benzophenon-[2.6-dimethyl-phenylhydrazon] $C_{21}H_{20}N_2 = (CH_3)_2C_6H_3\cdot NH\cdot N:C(C_6H_5)_2$. *B.* Beim Kochen von 2.6-Dimethyl-phenylhydrazin mit Benzophenon in Alkohol (BUSCH, KUNDER, *B.* **49**, 333). — Schwach gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 111—112°. Leicht löslich in Äther und siedendem Alkohol, schwer in Benzol. — Einw. von salpetriger Säure: B., K.

Glyoxylsäure-[2.6-dimethyl-phenylhydrazon] $C_{10}H_{12}O_2N_2 = (CH_3)_2C_6H_3\cdot NH\cdot N:CH\cdot CO_2H$. Existiert in 2 stereoisomeren Formen (BUSCH, ACHTERFELDT, SEUFERT, *J. pr.* [2] **92**, 4, 17).

a) Niedrigerschmelzende Form. *B.* Entsteht ausschließlich beim Umsetzen von Dichloressigsäure mit 2.6-Dimethyl-phenylhydrazin in überschüssiger Kalilauge (B., A., S.). — Schwefelgelbe Nädelchen. F: 115—117° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Eisessig, schwerer in Äther, ziemlich schwer in Benzol und Chloroform, fast unlöslich in Wasser und Petroläther. — Lagert sich in methylalkoholischer Schwefelsäure zum Teil in die höherschmelzende Form um.

b) Höherschmelzende Form. *B.* In geringerer Menge neben der niedrigerschmelzenden Form beim Umsetzen von Dichloressigsäure mit 2.6-Dimethyl-phenylhydrazin in Natriumdicarbonat-Lösung unter Einleiten von Kohlendioxyd (B., A., S.). Beim Behandeln der

niedrigerschmelzenden Form (s. S. 172) mit methylalkoholischer Schwefelsäure (B., A., S.). — Gelbliche Würfel. F: 142—144° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Aceton, ziemlich schwer in Äther, sehr schwer in Benzol und Chlorofom, fast unlöslich in Wasser und Petroläther.

5. ***4-Hydrazino-1.3-dimethyl-benzol, 4-Hydrazino-m-xylol, 2.4-Dimethyl-phenylhydrazin*** $C_8H_{12}N_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 549)*. — *B.* Durch aufeinanderfolgende Reduktion von diazotiertem 4-Amino-m-xylol mit Natriumsulfit und mit Zink und Essigsäure (PADOA, GRAZIANI, *R. A. L.* [5] **19** I, 490; *G.* **41** I, 386). — F: 85° (PADOA, BOVINI, *R. A. L.* [5] **20** II, 715; P., *G.* **44** II, 555). — Geschwindigkeit der Reduktion durch Zinnchlorür und Salzsäure bei 100°: FRANZEN, ONSAGER, FAERDEN, *J. pr.* [2] **97**, 347. Gibt in Chloroform-Lösung mit äther. Salpetersäure (D: 1,48) m-Xylol-diazoniumnitrat-(4) (CHARRIER, *G.* **45** I, 522). — $C_8H_{12}N_2 + HNO_3$. Blättchen. F: 146—147° (Zers.) (CH., *G.* **45** I, 528).

CH_3 / $\cdot CH_3$ / $NH\cdot NH_2$

Benzaldehyd-[2.4-dimethyl-phenylhydrazon] $C_{15}H_{16}N_2 = (CH_3)_2C_6H_3\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 2.4-Dimethyl-phenylhydrazin-hydrochlorid und Benzaldehyd in heißem Wasser (PADOA, GRAZIANI, *R. A. L.* [5] **19** I, 490; *G.* **41** I, 386). — Gelbliche Schuppen (aus Alkohol). F: 86°. — Verändert sich an der Luft.

p-Toluylaldehyd-[2.4-dimethyl-phenylhydrazon] $C_{16}H_{18}N_2 = (CH_3)_2C_6H_3\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung. — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 99° (PADOA, GRAZIANI, *R. A. L.* [5] **19** I, 491; *G.* **41** I, 387).

Butyrophenon-[2.4-dimethyl-phenylhydrazon] $C_{18}H_{22}N_2 = (CH_3)_2C_6H_3\cdot NH\cdot N:C(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2.4-Dimethyl-phenylhydrazin und Butyrophenon in alkoholisch-essigsaurer Lösung (GRAZIANO, *G.* **45** II, 393). — Nadeln (aus Alkohol). — Ist sehr zersetzlich.

4-Isopropyl-benzaldehyd-[2.4-dimethyl-phenylhydrazon]; Cuminol-[2.4-dimethyl-phenylhydrazon] $C_{18}H_{22}N_2 = (CH_3)_2C_6H_3\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus 2.4-Dimethyl-phenylhydrazin-hydrochlorid und Cuminol in Wasser (PADOA, GRAZIANI, *R. A. L.* [5] **19** I, 491; *G.* **41** I, 387). — Nädelchen (aus verd. Alkohol). F: 76°.

Zimtaldehyd-[2.4-dimethyl-phenylhydrazon] $C_{17}H_{18}N_2 = (CH_3)_2C_6H_3\cdot NH\cdot N:CH\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 2.4-Dimethyl-phenylhydrazin-hydrochlorid und Zimtaldehyd in Wasser bei Gegenwart von Natriumacetat (PADOA, GRAZIANI, *R. A. L.* [5] **19** I, 491; *G.* **41** I, 387). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 115°.

Acenaphthenchinon-mono-[2.4-dimethyl-phenylhydrazon] $C_{20}H_{16}ON_2 = (CH_3)_2C_6H_3\cdot NH\cdot N:C\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{}{OC}\!>\!C_{10}H_6$. Rote Prismen. F: 183° (CRUTO, *G.* **45** II, 333). Leicht löslich in Eisessig und Chloroform, schwerer in Alkohol, Äther und Ligroin. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist braunrot.

Acenaphthenchinon-mono-[N.2.4-trimethyl-phenylhydrazon] $C_{21}H_{18}ON_2 = (CH_3)_2C_6H_3\cdot N(CH_3)\cdot N:C\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{}{OC}\!>\!C_{10}H_6$. *B.* Beim Behandeln der vorangehenden Verbindung mit Dimethylsulfat und Alkali (CRUTO, *G.* **45** II, 333). — Rote Prismen (aus Eisessig). F: 157°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol.

Benzil-bis-[2.4-dimethyl-phenylhydrazon] $C_{30}H_{30}N_4 = [(CH_3)_2C_6H_3\cdot NH\cdot N:C(C_6H_5)-]_2$. *B.* Aus 2.4-Dimethyl-phenylhydrazin und Benzil in Alkohol + wenig Eisessig im geschlossenen Rohr bei 120° (PADOA, BOVINI, *R. A. L.* [5] **20** II, 715; P., *G.* **44** II, 555). — Orangegelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 71—72°. — Färbt sich im Sonnenlicht dunkel und hellt sich im Dunkeln wieder auf.

4.4'-Diisopropyl-benzil-bis-[2.4-dimethyl-phenylhydrazon], Cuminil-bis-[2.4-dimethyl-phenylhydrazon] $C_{36}H_{42}N_4 = \{(CH_3)_2C_6H_3\cdot NH\cdot N:C[C_6H_4\cdot CH(CH_3)_2]-\}_2$. *B.* Beim Kochen von 2.4-Dimethyl-phenylhydrazin mit Cuminil *(Hptw. Bd. VII, S. 778)* in Eisessig (PADOA, BOVINI, *R. A. L.* [5] **20** II, 717; P., *G.* **44** II, 557). — Gelbe Krystalle. F: 64—70°.

Anthrachinon-mono-[2.4-dimethyl-phenylhydrazon] $C_{22}H_{18}ON_2 = (CH_3)_2C_6H_3\cdot NH\cdot N:C\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_4}{C_6H_4}\!>\!CO$. *B.* Beim Behandeln von Anthranol mit m-Xylol-diazoniumchlorid-(4) und Alkali (OMARINI, *G.* **45** II, 309). — Orangerote Blättchen. F: 170—171°. Schwer löslich in Alkohol und Äther, leicht in Chloroform und Benzol. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit blauer bis weinroter Farbe.

Salicylaldehyd-[2.4-dimethyl-phenylhydrazon] $C_{15}H_{16}ON_2 = (CH_3)_2C_6H_3\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Aus 2.4-Dimethyl-phenylhydrazin-hydrochlorid und Salicylaldehyd in heißem Wasser (PADOA, GRAZIANI, *R. A. L.* [5] **19** I, 492; *G.* **41** I, 388). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 86°.

Anisaldehyd-[2.4-dimethyl-phenylhydrazon] $C_{16}H_{18}ON_2 = (CH_3)_2C_6H_3\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung. — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 97° (PADOA, GRAZIANI, *R. A. L.* [5] **19** I, 491; *G.* **41** I, 386). — Verändert sich an der Luft.

Vanillin-[2.4-dimethyl-phenylhydrazon] $C_{16}H_{18}O_2N_2 = (CH_3)_2C_6H_3\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_3(OH)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 2.4-Dimethyl-phenylhydrazin-hydrochlorid und Vanillin in verd. Alkohol (PADOA, GRAZIANI, *R. A. L.* [5] **19** I, 492; *G.* **41** I, 387). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 99°.

Anisil-bis-[2.4-dimethyl-phenylhydrazon] $C_{32}H_{34}O_2N_4 = [(CH_3)_2C_6H_3\cdot NH\cdot N:C(C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)-]_2$. *B.* Beim Kochen von 2.4-Dimethyl-phenylhydrazin mit Anisil in Eisessig (PADOA, BOVINI, *R. A. L.* [5] **20** II, 716; P., *G.* **44** II, 556). — Orangegelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 75°. — Färbt sich im Sonnenlicht dunkler und hellt sich im Dunkeln wieder auf.

β-Benzoyl-2.4-dimethyl-phenylhydrazin $C_{15}H_{16}ON_2 = (CH_3)_2C_6H_3\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Reduktion von Benzoyl-[2.4-dimethyl-phenyl]-diimid (Syst. No. 2098) mit Phenylhydrazin in Äther (PONZIO, MACCIOTTA, *G.* **44** I, 276). — Strohgelbe Nadeln (aus schwach verdünntem Alkohol). F: 160°. Sehr leicht löslich in Aceton und Chloroform, löslich in Alkohol, Äther, Ligroin und Benzol, unlöslich in Wasser. Unlöslich in wäßr. Alkalien, löslich in alkoh. Alkali mit gelblichroter Farbe.

Glyoxylsäure-[2.4-dimethyl-phenylhydrazon] $C_{10}H_{12}O_2N_2 = (CH_3)_2C_6H_3\cdot NH\cdot N:CH\cdot CO_2H$. Existiert in 2 stereoisomeren Formen (BUSCH, ACHTERFELDT, SEUFERT, *J. pr.* [2] **92**, 4, 16).

a) Niedrigerschmelzende Form. *B.* Neben geringen Mengen der höherschmelzenden Form beim Umsetzen von Dichloressigsäure mit 2.4-Dimethyl-phenylhydrazin in überschüssiger Kalilauge (B., A., S.). — Gelbe Nädelchen (aus Alkohol oder Benzol). Schmilzt bei plötzlichem Erhitzen auf 110° unter Zersetzung. Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Eisessig, schwerer in Äther, Benzol und Chloroform, fast unlöslich in Petroläther und Wasser. — Geht bei 4-stdg. Einw. von methylalkoholischer Schwefelsäure bei Zimmertemperatur zu ca. 20% in die höherschmelzende Form, zu ca. 40% in den höherschmelzenden Methylester (s. u.) über; bei längerer Einw. entsteht der Methylester als Hauptprodukt (B., A., S., *J. pr.* [2] **92**, 17, 27). Gibt mit Dimethylsulfat in Sodalösung den niedrigerschmelzenden Methylester (B., A., S., *J. pr.* [2] **92**, 28).

b) Höherschmelzende Form. *B.* Neben geringen Mengen der niedrigerschmelzenden Form beim Umsetzen von Dichloressigsäure mit 2.4-Dimethyl-phenylhydrazin in Natriumdicarbonat-Lösung unter Einleiten von Kohlendioxyd (B., A., S.). Neben dem höherschmelzenden Methylester bei 4-stdg. Behandeln der niedrigerschmelzenden Form mit methylalkoholischer Schwefelsäure bei Zimmertemperatur (B., A., S.). — Hellgelbe Blättchen. F: 125° bis 126° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Eisessig, schwerer in Äther, sehr schwer in Benzol und Chloroform, fast unlöslich in Wasser und Petroläther.

Glyoxylsäure-methylester-[2.4-dimethyl-phenylhydrazon] $C_{11}H_{14}O_2N_2 = (CH_3)_2C_6H_3\cdot NH\cdot N:CH\cdot CO_2\cdot CH_3$.

a) Niedrigerschmelzende Form. *B.* Beim Behandeln von niedrigerschmelzendem Glyoxylsäure-[2.4-dimethyl-phenylhydrazon] mit Dimethylsulfat und Sodalösung (BUSCH, ACHTERFELDT, SEUFERT, *J. pr.* [2] **92**, 28). — Citronengelbe Krystalle (aus Petroläther), Nadeln (aus Alkohol). F: 69°. Leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. — Wird im Licht langsam orangebraun. Lagert sich beim Erhitzen auf 150° oder beim Behandeln mit methylalkoholischer Schwefelsäure oder methylalkoholischer Salzsäure zum Teil in die höherschmelzende Form (s. u.) um.

b) Höherschmelzende Form. *B.* Neben geringeren Mengen der niedrigerschmelzenden Form (s. o.) bei Einw. von methylalkoholischer Schwefelsäure auf niedrigerschmelzendes Glyoxylsäure-[2.4-dimethyl-phenylhydrazon] (B., A., S., *J. pr.* [2] **92**, 27). — Nadeln (aus Alkohol oder Benzol). F: 142—143°. Löslich in siedendem Benzol, leicht löslich in heißem Alkohol, sehr schwer in siedendem Petroläther. — Färbt sich im Licht langsam gelb. Lagert sich beim Erhitzen auf 160° oder beim Behandeln mit methylalkoholischer Schwefelsäure zum Teil in die niedrigerschmelzende Form (s. o.) um. Liefert mit Natriumnitrit und wäßrig-alkoholischer Salzsäure in der Kälte rote Krystalle (aus Alkohol) vom Schmelzpunkt 152°, wahrscheinlich [2.4-Dimethyl-benzolazo]-oximino-essigsäureäthylester $(CH_3)_2C_6H_3\cdot N:N\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO_2\cdot CH_3$ (B., A., S., *J. pr.* [2] **92**, 36).

Glyoxylsäure-methylester-[N-acetyl-2.4-dimethyl-phenylhydrazon] $C_{13}H_{16}O_3N_2 = (CH_3)_2C_6H_3\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot N:CH\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus beiden Formen des Glyoxylsäure-methylester-[2.4-dimethyl-phenylhydrazons] durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (BUSCH, ACHTERFELDT, SEUFERT, *J. pr.* [2] **92**, 34). — Nadeln oder Prismen (aus verd. Alkohol). F: 88°. — Gibt beim Behandeln mit alkoh. Kalilauge höherschmelzendes Glyoxylsäure-methylester-[2.4-dimethyl-phenylhydrazon].

[2.4 - Dimethyl - phenylhydrazono] - glutaconsäurediäthylester $C_{17}H_{22}O_4N_2$ = $(CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot N:C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Umsetzen von 1 Mol Glutaconsäurediäthylester mit 1 Mol m-Xylol-diazoniumchlorid-(4) in verd. Alkohol bei Gegenwart von Natriumacetat unter Kühlung (HENRICH, *A.* **376**, 139). — Hellgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 107°. Sehr leicht löslich in Äther, Chloroform und Eisessig, in Alkohol, Benzol und Ligroin in der Wärme. — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine orangerote Färbung.

β-Oxo-α-[2.4-dimethyl-phenylhydrazono]-glutarsäurediäthylester $C_{17}H_{22}O_5N_2$ = $(CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot N:C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Umsetzen von Acetondicarbonsäurediäthylester mit m-Xylol-diazoniumchlorid-(4) in verd. Alkohol bei Gegenwart von Natriumacetat (BÜLOW, GÖLLER, *B.* **44**, 2839). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 71° bis 72°. Leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln außer Tetrachlorkohlenstoff und Ligroin. Löslich in verd. Alkalien, unlöslich in Alkalicarbonat-Lösung.

6. ***5 - Hydrazino - 1.3 - dimethyl - benzol, 5 - Hydrazino-m-xylol, 3.5 - Dimethyl-phenylhydrazin*** $C_8H_{12}N_2$, s. nebenstehende Formel.

CH₃ / H₂N·NH· / ·CH₃

p - Toluylaldehyd - [3.5 - dimethyl - phenylhydrazon] $C_{16}H_{18}N_2 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus 3.5-Dimethyl-phenylhydrazin-acetat und p-Toluylaldehyd in Wasser (PADOA, GRAZIANI, *R. A. L.* [5] **19** II, 196; P., *G.* **44** II, 539). — Gelbe Nädelchen (aus Alkohol). F: 119°.

Zimtaldehyd - [3.5 - dimethyl - phenylhydrazon] $C_{17}H_{18}N_2 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot N:CH \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung. — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 142—143° (PADOA, GRAZIANI, *R. A. L.* [5] **19** II, 196; P., *G.* **44** II, 538). — Wird im Sonnenlicht braun und hellt sich im Dunkeln sowie beim Erwärmen auf 75—80° wieder auf.

Anisaldehyd-[3.5-dimethyl-phenylhydrazon] $C_{16}H_{18}ON_2 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. Dunkelgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 144—145° (PADOA, GRAZIANI, *R. A. L.* [5] **19** II, 196; P., *G.* **44** II, 539).

7. ***2 - Hydrazino - 1.4 - dimethyl - benzol, eso - Hydrazino-p-xylol, 2.5 - Dimethyl-phenylhydrazin*** $C_8H_{12}N_2$, s. nebenstehende Formel (*S. 552*). Geschwindigkeit der Reduktion durch Zinnchlorür und Salzsäure bei 100°: FRANZEN, ONSAGER, FAERDEN, *J. pr.* [2] **97**, 348. — $C_8H_{12}N_2 + HCl$. F: 209° (PADOA, GRAZIANI, *R. A. L.* [5] **19** II, 194; P., *G.* **44** II, 536).

CH₃ / ·NH·NH₂ / CH₃

Benzaldehyd - [2.5 - dimethyl - phenylhydrazon] $C_{15}H_{16}N_2 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_5$ (*S. 553*). *B.* Aus 2.5-Dimethyl-phenylhydrazin und Benzaldehyd in essigsaurer Lösung (PADOA, GRAZIANI, *R. A. L.* [5] **19** II, 194; P., *G.* **44** II, 536). — Dunkelgelbe Nädelchen (aus Eisessig). F: 89°.

p - Toluylaldehyd - [2.5 - dimethyl - phenylhydrazon] $C_{16}H_{18}N_2 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung. — Gelbliche Blättchen (aus Alkohol). F: 109° (PADOA, GRAZIANI, *R. A. L.* [5] **19** II, 195; P., *G.* **44** II, 537).

4 - Isopropyl - benzaldehyd - [2.5 - dimethyl - phenylhydrazon], Cuminol-[2.5-dimethyl-phenylhydrazon] $C_{18}H_{22}N_2 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung. — Gelbe Nädelchen (aus Alkohol). F: 85° (PADOA, GRAZIANI, *R. A. L.* [5] **19** II, 195; P., *G.* **44** II, 537).

Zimtaldehyd - [2.5 - dimethyl - phenylhydrazon] $C_{17}H_{18}N_2 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot N:CH \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung. — Gelbe Nädelchen (aus Alkohol). F: 121° (PADOA, GRAZIANI, *R. A. L.* [5] **19** II, 194; P., *G.* **44** II, 537).

Salicylaldehyd - [2.5 - dimethyl - phenylhydrazon] $C_{15}H_{16}ON_2 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung. — Gelbliche Schuppen (aus Alkohol). F: 134° (PADOA, GRAZIANI, *R. A. L.* [5] **19** II, 195; P., *G.* **44** II, 537).

Anisaldehyd-[2.5-dimethyl-phenylhydrazon] $C_{16}H_{18}ON_2 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung. — Gelbliche Blättchen (aus Alkohol). F: 117° (PADOA, GRAZIANI, *R. A. L.* [5] **19** II, 194; P., *G.* **44** II, 536).

Vanillin - [2.5 - dimethyl - phenylhydrazon] $C_{16}H_{18}O_2N_2 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_3(OH) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung. — Nadeln (aus Alkohol). F: 158° (PADOA, GRAZIANI, *R. A. L.* [5] **19** II, 195; P., *G.* **44** II, 537).

4.6-Dinitro-2.5-dimethyl-phenylhydrazin $C_8H_{10}O_4N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2.3.5-Trinitro-p-xylol und Hydrazinhydrat in siedendem Alkohol (GIUA, *G.* **49** II, 168; *R. A. L.* [5] **28** II, 364). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 180° (Zers.). Löslich in heißem Benzol, Chloroform, Äther und Aceton, sehr schwer löslich in Ligroin. — Die Lösung in Alkohol oder Aceton gibt mit Alkali eine ziegelrote Färbung.

CH₃ / ·NH·NH₂ / O₂N· / ·NO₂ / CH₃

Benzaldehyd - [4.6 - dinitro - 2.5 - dimethyl - phenylhydrazon] $C_{15}H_{14}O_4N_4$ = $(CH_3)_2C_6H(NO_2)_2\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen der vorangehenden Verbindung mit Benzaldehyd in Alkohol (GIUA, *G.* 49 II, 170; *R. A. L.* [5] 28 II, 364). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 221° (Zers.). Löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform. Löslich in Kalilauge mit violettroter Farbe.

Anisaldehyd - [4.6 - dinitro - 2.5 - dimethyl - phenylhydrazon] $C_{16}H_{16}O_5N_4$ = $(CH_3)_2C_6H(NO_2)_2\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung. — Gelbe Nadeln (aus Aceton). F: 224° (Zers.) (GIUA, *G.* 49 II, 170; *R. A. L.* [5] 28 II, 365). — Gibt mit Kalilauge eine carminrote Färbung.

β-Acetyl-4.6-dinitro-2.5-dimethyl-phenylhydrazin $C_{10}H_{12}O_5N_4 = (CH_3)_2C_6H(NO_2)_2\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 4.6-Dinitro-2.5-dimethyl-phenylhydrazin und Essigsäureanhydrid bei gewöhnlicher Temperatur (GIUA, *G.* 49 II, 169; *R. A. L.* [5] 28 II, 364). — Gelbliche Blättchen (aus Alkohol). F: 232° (Zers.). Löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform. Die alkoh. Lösung gibt mit Alkali eine dunkelrote Färbung.

8. ***1¹-Hydrazino-1.4-dimethyl-benzol, ω-Hydrazino-p-xylol, 4-Methyl-benzylhydrazin*** $C_8H_{12}N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot NH\cdot NH_2$ *(S. 554)*. *B.* {Man versetzt . . . . . *J. pr.* [2] 62, 108}; CURTIUS, *J. pr.* [2] 85, 71). — Krystalle. Kp_{12}: 130°. — $C_8H_{12}N_2$ + 2HCl. Schmilzt gegen 150° (Zers.). Geht beim Umkrystallisieren aus Alkohol in das Monohydrochlorid über. — $C_8H_{12}N_2+H_2SO_4$. Blättchen (aus Alkohol). F: 178—179°. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther. — Oxalat. Nädelchen. F: 180°. Löslich in Wasser.

Benzaldehyd-[4-methyl-benzylhydrazon] $C_{15}H_{16}N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-Methyl-benzylhydrazin und Benzaldehyd in essigsaurer Lösung (CURTIUS, *J. pr.* [2] 85, 73). — Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 88°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser. — Ist leicht veränderlich.

N.N'-Diacetyl-N-[4-methyl-benzyl]-hydrazin $C_{12}H_{16}O_2N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Methyl-benzylhydrazin und Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbad (CURTIUS, *J. pr.* [2] 85, 73). — Krystalle (aus Ligroin). F: ca. 75°. Sehr leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol, leicht in Äther und Benzol, schwer in Ligroin.

1-[4-Methyl-benzyl]-semicarbazid $C_9H_{13}ON_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Bei der Reduktion von p-Toluylaldehyd-semicarbazon mit Natriumamalgam in Alkohol (KESSLER, RUPE, *B.* 45, 28). — Nadeln (aus Toluol). F: 158°. Leicht löslich in Alkohol und Amylalkohol, schwerer in Benzol. — Hydrochlorid. Nadeln. F: 138° (Zers.). — Sulfat. Nadeln. Zersetzt sich bei 187°. — Pikrat. Gelbe Nadeln. F: 178° (Zers.). — Saures Oxalat $C_9H_{13}ON_3+C_2H_2O_4$. Zersetzt sich bei 175°.

1-[4-Methyl-benzyl]-1-acetyl-semicarbazid $C_{11}H_{15}O_2N_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Erwärmen der vorangehenden Verbindung mit Acetanhydrid (KESSLER, RUPE, *B.* 45, 29; vgl. RUPE, OESTREICHER, *B.* 45, 31). — Blättchen. F: 225°.

N-Nitroso-N-[4-methyl-benzyl]-hydrazin, N-Nitroso-N-p-tolubenzyl-hydrazin $C_8H_{11}ON_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot N(NO)\cdot NH_2$ *(S. 555)*. Nadeln (aus Wasser). F: 78° (CURTIUS, *J. pr.* [2] 85, 74). Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, leicht in Wasser und Ligroin in der Wärme und in Benzol. — Gibt beim Erwärmen mit 10%iger Schwefelsäure 1¹-Azido-1.4-dimethyl-benzol (SPRENGER, Dissert. [Heidelberg 1901], S. 34; C.).

1-Nitroso-1-[4-methyl-benzyl]-semicarbazid $C_9H_{12}O_2N_4 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot N(NO)\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Behandeln von 1-[4-Methyl-benzyl]-semicarbazid in Eisessig mit Natriumnitrit-Lösung (KESSLER, RUPE, *B.* 45, 29). — Blättchen (aus Benzol). F: 126—127° (Zers.). Ziemlich leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln außer Ligroin.

4. Hydrazine $C_9H_{14}N_2$.

1. ***5-Hydrazino-1.2.4-trimethyl-benzol, 5-Hydrazino-pseudocumol, 2.4.5-Trimethyl-phenylhydrazin*** $C_9H_{14}N_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 555)*. *B.* Durch Reduktion von diazotiertem Pseudocumidin mit Zinnchlorür und Salzsäure unter Kühlung (FRANZEN, ONSAGER, FAERDEN, *J. pr.* [2] 97, 351). — Geschwindigkeit der Reduktion durch Zinnchlorür und Salzsäure bei 80°: FR., O., F. Gibt mit Salpetersäure (D: 1,48) in Chloroform-Äther-Lösung 1.2.4-Trimethyl-benzol-diazoniumnitrat-(5) (CHARRIER, *G.* 45 I, 522, 528). Wird durch siedende Salzsäure zersetzt (FR., O., F.). — Nitrat. Blättchen. F: 137—138° (Zers.) (CH.).

[Strukturformel: Benzolring mit CH_3 (oben), CH_3 (rechts), CH_3 (unten), $H_2N\cdot NH\cdot$ (links)]

Benzaldehyd-[2.4.5-trimethyl-phenylhydrazon] $C_{16}H_{18}N_2 = (CH_3)_3C_6H_2\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_5$ *(S. 556)*. Farblose Blättchen (aus Alkohol) (FRANZEN, ONSAGER, FAERDEN, *J. pr.* [2] 97, 351).

Acetophenon-[2.4.5-trimethyl-phenylhydrazon] $C_{17}H_{20}N_2 = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot NH \cdot N: C(CH_3) \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 2.4.5-Trimethyl-phenylhydrazin und Acetophenon in siedendem Alkohol (BUSCH, KUNDER, *B.* **49**, 332). — Nadeln (aus Alkohol). F: 140—141°. — Gibt in Eisessig + Alkohol mit Natriumnitrit-Lösung eine unbeständige Nitrosoverbindung [gelbliche Nadeln (aus Benzol + Petroläther); schmilzt unscharf gegen 70° (Zers.)].

Butyrophenon-[2.4.5-trimethyl-phenylhydrazon] $C_{19}H_{24}N_2 = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot NH \cdot N: C(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2.4.5-Trimethyl-phenylhydrazin und Butyrophenon in alkoholisch-essigsaurer Lösung (GRAZIANO, *G.* **45** II, 393). — Nadeln (aus Alkohol). F: 105°. — Ist ziemlich unbeständig.

Acenaphthenchinon-mono-[2.4.5-trimethyl-phenylhydrazon] $C_{21}H_{18}ON_2 = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot NH \cdot N:C\langle{}^{}_{OC}\rangle C_{10}H_6$. Rote Nadeln. F: 292° (CRUTO, *G.* **45** II, 333). — Leicht löslich in Eisessig, schwer in Alkohol, Äther und Ligroin. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rot.

Glyoxylsäure-[2.4.5-trimethyl-phenylhydrazon] $C_{11}H_{14}O_2N_2 = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot NH \cdot N: CH \cdot CO_2H$. Existiert in 2 stereoisomeren Formen (BUSCH, ACHTERFELDT, SEUFERT, *J. pr.* [2] **92**, 4, 18).

a) Niedrigerschmelzende Form. *B.* Beim Erhitzen von 2.4.5-Trimethyl-phenylhydrazin mit Dichloressigsäure und überschüssiger Kalilauge (B., A., S.). — Grüngelbliche Nadeln (aus Benzol oder Alkohol). F: 127° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Chloroform in der Wärme, ziemlich schwer in siedendem Benzol.

b) Höherschmelzende Form. *B.* In sehr geringer Menge neben der niedrigerschmelzenden Form beim Erhitzen von 2.4.5-Trimethyl-phenylhydrazin mit Dichloressigsäure unter allmählichem Zufügen von Kaliumcarbonat (B., A., S.). — Gelbliche Blättchen (aus Alkohol + Benzol). F: 144—145°.

Glyoxylsäure-methylester-[2.4.5-trimethyl-phenylhydrazon] $C_{12}H_{16}O_2N_2 = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot NH \cdot N:CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Existiert in 2 stereoisomeren Formen (BUSCH, ACHTERFELDT, SEUFERT, *J. pr.* [2] **92**, 28).

a) Niedrigerschmelzende Form. *B.* Beim Behandeln von niedrigerschmelzendem Glyoxylsäure-[2.4.5-trimethyl-phenylhydrazon] mit Dimethylsulfat und Sodalösung (B., A., S.). Beim Erhitzen des isomeren Esters (s. u.) auf 175° (B., A., S., *J. pr.* [2] **92**, 31). — Spieße (aus Petroläther). Nadeln oder Säulen (aus Alkohol). F: 86°. Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

b) Höherschmelzende Form. *B.* Beim Behandeln von niedrigerschmelzendem Glyoxylsäure-[2.4.5-trimethyl-phenylhydrazon] mit methylalkoholischer Schwefelsäure (B., A., S., *J. pr.* [2] **92**, 28). — Hellgelbe Nadeln. F: 175°. Leicht löslich in Chloroform und Aceton, schwerer in siedendem Benzol, Alkohol und Äther, sehr schwer in Petroläther. — Lagert sich bei 175° größtenteils in den stereoisomeren Ester (s. o.) um. Liefert mit Natriumnitrit und wäßrig-alkoholischer Salzsäure in der Kälte rote Krystalle (aus Alkohol) vom Schmelzpunkt 170°, wahrscheinlich [2.4.5-Trimethyl-benzolazo]-oximino-essigsäuremethylester $(CH_3)_3C_6H_2 \cdot N:N \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (B., A., S., *J. pr.* [2] **92**, 36).

2. ***1^1-Hydrazino-1.2.4-trimethyl-benzol, 1^1-Hydrazino-pseudocumol, 2.4-Dimethyl-benzylhydrazin*** $C_9H_{14}N_2$, s. nebenstehende Formel (*S. 557*). Mol.-Gew.-Bestimmung in Benzol: CURTIUS, *J. pr.* [2] **85**, 141. — *B.* {Das salzsaure Salz .... *J. pr.* [2] **62**, 120}; C., *J. pr.* [2] **85**, 139); die freie Base erhält man durch trockne Destillation des Hydrochlorids mit Kalk unter vermindertem Druck (C.). — Dicke Flüssigkeit. Kp_{13}: 136—137°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und heißem Benzol, ziemlich schwer in Wasser. — Ist sehr unbeständig. Geht beim Aufbewahren an der Luft in 2.4-Dimethyl-benzaldehyd-[2.4-dimethyl-benzylhydrazon] über. Wird beim Kochen mit verd. Salzsäure in 2.4-Dimethyl-benzylchlorid und Hydrazin gespalten. Gibt mit Acetessigsäureäthylester β-[2.4-Dimethyl-benzylamino]-crotonsäureäthylester (Ergw. Bd. XI/XII, S. 502) (C., *J. pr.* [2] **85**, 150). Beim Schütteln mit Lävulinsäure in essigsaurer Lösung entsteht 1-[2.4-Dimethyl-benzyl]-6-oxo-3-methyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyridazin (C., *J. pr.* [2] **85**, 154). Beim Erwärmen mit Benzoylessigsäureäthylester erhält man 1-[2.4-Dimethyl-benzyl]-3-phenyl-pyrazolon-(5) (C.). — $C_9H_{14}N_2 + HCl$. F: 171°. — $C_9H_{14}N_2 + 2HCl$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoh. Lösung des Monohydrochlorids (C.). Schmilzt unscharf bei 164°. Leicht löslich in Wasser und Eisessig, ziemlich schwer in Alkohol, unlöslich in Äther und Ligroin. Spaltet beim Aufbewahren und beim Umkrystallisieren aus Alkohol 1 Mol HCl ab. — $C_9H_{14}N_2 + H_2SO_4$. Mikroskopische Krystalle (aus Alkohol). F: 163°. Unlöslich in Äther, Benzol und Ligroin, sehr schwer in kaltem Alkohol, sehr leicht in Wasser. — Pikrat $C_9H_{14}N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 148°. Sehr schwer löslich in Wasser, Benzol und Ligroin, schwer

$CH_2 \cdot NH \cdot NH_2$ / CH_3 / CH_3 (Strukturformel)

in Äther und kaltem Alkohol. Verpufft bei starkem Erhitzen. — Oxalat $C_9H_{14}N_2 + C_2H_2O_4$. Krystalle (aus Wasser). F: 192°. Leicht löslich in heißem Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther, Benzol und Ligroin.

N.N'-Bis-[2.4-dimethyl-benzyl]-hydrazin $C_{18}H_{24}N_2 = [(CH_3)_2C_6H_3\cdot CH_2\cdot NH-]_2$ *(S. 558)*. Gibt beim Behandeln mit Quecksilberoxyd in alkoh. Natronlauge 2.4-Dimethyl-benzaldehyd-[2.4-dimethyl-benzylhydrazon] (CURTIUS, *J. pr.* [2] **85**, 143).

2.4-Dimethyl-benzaldehyd-[2.4-dimethyl-benzylhydrazon] $C_{18}H_{22}N_2 = (CH_3)_2C_6H_3\cdot CH_2\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_3(CH_3)_2$ *(S. 558)*. *B.* Aus 2.4-Dimethyl-benzylhydrazin beim Aufbewahren an der Luft (CURTIUS, *J. pr.* [2] **85**, 143). Beim Behandeln von N.N'-Bis-[2.4-dimethyl-benzyl]-hydrazin mit Quecksilberoxyd in alkoh. Natronlauge (C.). — F: 78°.

N.N'-Diacetyl-N-[2.4-dimethyl-benzyl]-hydrazin $C_{13}H_{18}O_2N_2 = (CH_3)_2C_6H_3\cdot CH_2\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Eindampfen von 2.4-Dimethyl-benzylhydrazin-monohydrochlorid mit Acetanhydrid (CURTIUS, *J. pr.* [2] **85**, 145). — Blättchen (aus Benzol). F: 129°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Chloroform, schwerer in Benzol, sehr schwer in Wasser und Ligroin.

N.N'-Dibenzoyl-N-[2.4-dimethyl-benzyl]-hydrazin $C_{23}H_{22}O_2N_2 = (CH_3)_2C_6H_3\cdot CH_2\cdot N(CO\cdot C_6H_5)\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von 2.4-Dimethyl-benzylhydrazin-hydrochlorid mit Benzoylchlorid und wasserfreiem Natriumcarbonat in Benzol (CURTIUS, *J. pr.* [2] **85**, 144). — Säulen (aus Alkohol). F: 169—170°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroin, leicht in heißem Alkohol, Benzol und Chloroform.

2-[2.4-Dimethyl-benzyl]-semicarbazid $C_{10}H_{15}ON_3 = (CH_3)_2C_6H_3\cdot CH_2\cdot N(NH_2)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus 2.4-Dimethyl-benzylhydrazin-hydrochlorid und Kaliumcyanat in wäßr. Lösung (CURTIUS, *J. pr.* [2] **85**, 145). — Säulen (aus Alkohol). F: 162°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform, schwer in Ligroin, unlöslich in Wasser.

4-Phenyl-2-[2.4-dimethyl-benzyl]-thiosemicarbazid $C_{16}H_{19}N_3S = (CH_3)_2C_6H_3\cdot CH_2\cdot N(NH_2)\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 2.4-Dimethyl-benzylhydrazin und Phenylsenföl in Alkohol (CURTIUS, *J. pr.* [2] **85**, 145). — Säulen (aus Alkohol). F: 138,5°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Äther, Benzol und heißem Alkohol, sehr schwer in Ligroin.

N-Nitroso-N-[2.4-dimethyl-benzyl]-hydrazin $C_9H_{13}ON_3 = (CH_3)_2C_6H_3\cdot CH_2\cdot N(NO)\cdot NH_2$ *(S. 558)*. Vgl. a. CURTIUS, *J. pr.* [2] **85**, 146.

N-Nitroso-N'-[2.4-dimethyl-benzal]-N-[2.4-dimethyl-benzyl]-hydrazin, 2.4-Dimethyl-benzaldehyd-[N-nitroso-2.4-dimethyl-benzylhydrazon] $C_{18}H_{21}ON_3 = (CH_3)_2C_6H_3\cdot CH_2\cdot N(NO)\cdot N:CH\cdot C_6H_3(CH_3)_2$ *(S. 558)*. *B.* Aus der vorangehenden Verbindung und 2.4-Dimethyl-benzaldehyd in wäßr. Lösung bei Gegenwart von wenig Essigsäure und Schwefelsäure (CURTIUS, *J. pr.* [2] **85**, 147). — F: 68°.

3. ***2-Hydrazino-1.3.5-trimethyl-benzol, 2-Hydrazino-mesitylen, 2.4.6-Trimethyl-phenylhydrazin*** $C_9H_{14}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man diazotiert Mesidin-hydrochlorid in Salzsäure und reduziert das entstandene Diazoniumsalz mit Zinnchlorür und Salzsäure unter Kühlung (FRANZEN, ONSAGER, FAERDEN, *J. pr.* [2] **97**, 350). — Geschwindigkeit der Reduktion durch Zinnchlorür und Salzsäure bei 80°: FR., O., F. — $C_9H_{14}N_2 + HCl$. Gelbliche Blättchen (aus Alkohol).

CH_3; $\cdot NH\cdot NH_2$; $CH_3\cdot$; $\cdot CH_3$

[2.4.6-Trimethyl-phenylhydrazono]-glutaconsäurediäthylester $C_{18}H_{24}O_4N_2 = (CH_3)_3C_6H_2\cdot NH\cdot N:C(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH:CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Umsetzen von diazotiertem Mesidin mit 1 Mol Glutaconsäurediäthylester in alkoholisch-essigsaurer Lösung unter Kühlung (HENRICH, *A.* **376**, 142). — Gelbe Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 79—80°. Leicht löslich in Äther und Chloroform, ziemlich leicht in Eisessig, Ligroin und Benzol. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orange.

5. Hydrazine $C_{10}H_{16}N_2$.

1. ***4-Hydrazino-1-tert.-butyl-benzol, 4-tert.-Butyl-phenylhydrazin*** $C_{10}H_{16}N_2 = (CH_3)_3C\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot NH_2$.

N.N'-Bis-[4-tert.-butyl-phenyl]-hydrazin, 4.4'-Di-tert.-butyl-hydrazobenzol $C_{20}H_{28}N_2 = (CH_3)_3C\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot C(CH_3)_3$. *B.* Bei der Reduktion von 4-Nitro-1-tert.-butyl-benzol mit Zinkstaub und wäßrig-alkoholischer Kalilauge (DU TOIT MALHERBE, *B.* **52**, 323). — Nicht isoliert. — Wird in alkal. Lösung durch Luft zu 4.4'-Di-tert.-butyl-azobenzol oxydiert. Gibt beim Behandeln mit konz. Salzsäure oder mit Zinnchlorür und alkoh. Salzsäure 6-Amino-3.4'-di-tert.-butyl-diphenylamin.

2. ***1[1]-Hydrazino-1-methyl-4-isopropyl-benzol, 1[1]-Hydrazino-p-cymol, 4-Isopropyl-benzylhydrazin, Cuminylhydrazin*** $C_{10}H_{16}N_2 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot NH_2$. *B.* Das Hydrochlorid erhält man bei der Destillation von Cuminol-cuminylhydrazon mit verd. Salzsäure (CURTIUS, *J. pr.* [2] **85**, 171). — Zersetzliche Krystalle. F: 46°. — $C_{10}H_{16}N_2 + HCl$. Nadeln (aus Alkohol). Sintert gegen 143°. F: 199°. Sehr leicht löslich in Alkohol, etwas schwerer in Wasser, sehr schwer in Äther, unlöslich in Benzol und Ligroin.

N.N'-Bis-[4-isopropyl-benzyl]-hydrazin, N.N'-Dicuminyl-hydrazin $C_{20}H_{28}N_2 = [(CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH-]_2$. *B.* Bei 60-stündigem Kochen von 30 g Cuminaldazin mit 200 g 5%igem Natriumamalgam in 500 cm³ Alkohol (CURTIUS, *J. pr.* [2] **85**, 165). — Wachsartige, zersetzliche Masse. — $C_{20}H_{28}N_2 + HCl$. Tafeln (aus Alkohol), Blättchen (aus wäßrig-alkoholischer Salzsäure). F: 217° (Zers.). Leicht löslich in heißem Alkohol.

4-Isopropyl-benzaldehyd-[4-isopropyl-benzylhydrazon], Cuminol-cuminylhydrazon $C_{20}H_{26}N_2 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Bei 2- bis 3-stündigem Kochen von 10 g Cuminaldazin mit 100 g 2%igem Natriumamalgam und 50 cm³ Alkohol (CURTIUS, *J. pr.* [2] **85**, 163). — Gelbgrüne, zersetzliche Säulen (aus Alkohol). F: 75° (Zers.). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Ligroin. — Wird durch Säuren zersetzt.

N.N'-Diacetyl-N.N'-bis-[4-isopropyl-benzyl]-hydrazin, N.N'-Diacetyl-N.N'-dicuminyl-hydrazin $C_{24}H_{32}O_2N_2 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen von N.N'-Dicuminyl-hydrazin mit Essigsäureanhydrid (CURTIUS, *J. pr.* [2] **85**, 167). — Säulen (aus verd. Alkohol). F: 71°. Sehr leicht löslich in Alkohol, löslich in Äther, Ligroin und Benzol, fast unlöslich in Wasser.

4-Isopropyl-benzaldehyd-[benzoyl-(4-isopropyl-benzyl)-hydrazon], Cuminol-[benzoyl-cuminylhydrazon] $C_{27}H_{30}ON_2 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Cuminol-cuminylhydrazon und Benzoylchlorid in warmer wäßrig-alkoholischer Natronlauge (CURTIUS, *J. pr.* [2] **85**, 164). — Krystallpulver (aus Alkohol). F: 78°. Löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Ligroin, unlöslich in Wasser.

N-Nitroso-N-[4-isopropyl-benzyl]-hydrazin $C_{10}H_{15}ON_3 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N(NO) \cdot NH_2$. *B.* Beim Behandeln von salzsaurem 4-Isopropyl-benzylhydrazin mit Natriumnitrit in konzentrierter wäßriger Lösung (CURTIUS, *J. pr.* [2] **85**, 172). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 63°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und warmem Ligroin, unlöslich in kaltem Wasser. — Liefert beim Erwärmen mit 10%iger Schwefelsäure 4-Isopropylbenzylazid.

N-Nitroso-N'-[4-isopropyl-benzal]-N-[4-isopropyl-benzyl]-hydrazin, Cuminol-[N-nitroso-cuminylhydrazon] $C_{20}H_{25}ON_3 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N(NO) \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Behandeln einer alkoh. Lösung von Cuminol-cuminylhydrazon mit Natriumnitrit-Lösung und Eisessig (CURTIUS, *J. pr.* [2] **85**, 165). Man erwärmt die nachfolgende Verbindung in alkoh. Lösung bis zum Sieden (C., *J. pr.* [2] **85**, 168). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 59°. Löslich in den üblichen Lösungsmitteln außer Wasser. — Liefert bei längerem Kochen mit Alkohol Cuminaldazin.

N.N'-Dinitroso-N.N'-bis-[4-isopropyl-benzyl]-hydrazin, N.N'-Dinitroso-N.N'-dicuminyl-hydrazin $C_{20}H_{26}O_2N_4 = [(CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N(NO)-]_2$. *B.* Beim Behandeln von N.N'-Dicuminyl-hydrazin-hydrochlorid mit Natriumnitrit in wäßrig-alkoholischer Salzsäure unter Kühlung (CURTIUS, *J. pr.* [2] **85**, 167). — Gelbe Nädelchen (aus Äther). F: 59°. Leicht löslich in Äther, Ligroin, Benzol und Petroläther, schwer in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser. — Liefert beim Erhitzen mit Alkohol je nach den Bedingungen Cuminol-[N-nitroso-cuminylhydrazon] (s. o.) oder Cuminaldazin und eine Verbindung $C_{40}H_{50}N_4$ (s. u.).

Verbindung $C_{40}H_{50}N_4$ [vielleicht 2.3-Dicuminyl-1.4-dicuminal-tetrazan

$$\left.\begin{matrix}(CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3)_2 \\ (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3)_2\end{matrix}\right.(?)\Big]$$

. *B.* Neben Cuminaldazin bei längerem Kochen von N.N'-Dinitroso-N.N'-dicuminyl-hydrazin mit Alkohol (CURTIUS, *J. pr.* [2] **85**, 169). — Fast farblose Krystalle (aus Methanol). F: 194°.

3. ***1[1]-Hydrazino-1.2.4.5-tetramethyl-benzol, ω-Hydrazino-durol, 2.4.5-Trimethyl-benzylhydrazin*** $C_{10}H_{16}N_2$, s. nebenstehende Formel.

(Formel: Benzolring mit $CH_2 \cdot NH \cdot NH_2$, CH_3, CH_3, CH_3)

N.N-Bis-[2.4.5-trimethyl-benzyl]-hydrazin $C_{20}H_{28}N_2 = [(CH_3)_3C_6H_2 \cdot CH_2]_2N \cdot NH_2$ *(S. 559)*. Nadeln (aus Alkohol). F: 75° (CURTIUS, *J. pr.* [2] **85**, 155). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in anderen organischen Lösungsmitteln. — Liefert bei der Oxydation mit Quecksilberoxyd in Chloro-

form bei 0° 1.1.4.4-Tetrakis-[2.4.5-trimethyl-benzyl]-tetrazen-(2) (Syst. No. 2248). Beim Behandeln des Hydrochlorids mit Natriumnitrit in konzentrierter wäßriger Lösung entsteht das Nitrit des Bis-[2.4.5-trimethyl-benzyl]-amins *(Hptw., Bd. XII, S. 1177)*. — $C_{20}H_{28}N_2 + H_2SO_4$. Nadeln (aus Alkohol oder angesäuertem Wasser). F: 151°. Leicht löslich in Alkohol. Zersetzt sich beim Erhitzen über den Schmelzpunkt. — $C_{20}H_{28}N_2 + HNO_3$. Blättchen oder Nadeln (aus Alkohol). F: 118° (Zers.). Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol. Zersetzt sich beim Aufbewahren. — $2C_{20}H_{28}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelber Niederschlag. F: 95° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol unter Zersetzung mit dunkelroter Farbe.

N.N-Bis-[2.4.5-trimethyl-benzyl]-hydrazin-hydroxyäthylat, N-Äthyl-N.N-bis-[2.4.5-trimethyl-benzyl]-hydrazoniumhydroxyd $C_{22}H_{34}ON_2 = [(CH_3)_3C_6H_2 \cdot CH_2]_2 N(C_2H_5)(OH)\cdot NH_2$. *B.* Das Jodid entsteht beim Erhitzen von N.N-Bis-[2.4.5-trimethyl-benzyl]-hydrazin mit Äthyljodid (Curtius, *J. pr.* [2] **85**, 159). — Jodid $C_{22}H_{33}N_2\cdot I$. Nadeln (aus Alkohol). F: 160°. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

Aceton-[bis-(2.4.5-trimethyl-benzyl)-hydrazon] $C_{23}H_{32}N_2 = [(CH_3)_3C_6H_2\cdot CH_2]_2N\cdot N\colon C(CH_3)_2$. *B.* Aus N.N-Bis-[2.4.5-trimethyl-benzyl]-hydrazin und Aceton auf dem Wasserbad (Curtius, *J. pr.* [2] **85**, 157). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 132°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

Isobutyraldehyd-[bis-(2.4.5-trimethyl-benzyl)-hydrazon] $C_{24}H_{34}N_2 = [(CH_3)_3C_6H_2\cdot CH_2]_2N\cdot N\colon CH\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus N.N-Bis-[2.4.5-trimethyl-benzyl]-hydrazin und Isobutyraldehyd auf dem Wasserbad (Curtius, *J. pr.* [2] **85**, 158). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 112°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Wird durch verd. Säuren zersetzt.

N'.N'-Diacetyl-N.N-bis-[2.4.5-trimethyl-benzyl]-hydrazin $C_{24}H_{32}O_2N_2 = [(CH_3)_3C_6H_2\cdot CH_2]_2N\cdot N(CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus N.N-Bis-[2.4.5-trimethyl-benzyl]-hydrazin und Acetanhydrid auf dem Wasserbad (Curtius, *J. pr.* [2] **85**, 158). — Nädelchen oder Tafeln (aus Alkohol). F: 126°. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

N'-Benzoyl-N.N-bis-[2.4.5-trimethyl-benzyl]-hydrazin $C_{27}H_{32}ON_2 = [(CH_3)_3C_6H_2\cdot CH_2]_2N\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus N.N-Bis-[2.4.5-trimethyl-benzyl]-hydrazin und Benzoylchlorid in Äther unter Kühlung (Curtius, *J. pr.* [2] **85**, 158). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 129°. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

1.1-Bis-[2.4.5-trimethyl-benzyl]-semicarbazid $C_{21}H_{29}ON_3 = [(CH_3)_3C_6H_2\cdot CH_2]_2N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus salzsaurem N.N-Bis-[2.4.5-trimethyl-benzyl]-hydrazin und Kaliumcyanat in wäßr. Lösung (Curtius, *J. pr.* [2] **85**, 159). — Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol). F: 173°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol.

4. Monohydrazine $C_nH_{2n-10}N_2$.

Hydrazine $C_{10}H_{10}N_2$.

1. ***1-Hydrazino-naphthalin, α-Naphthylhydrazin*** $C_{10}H_{10}N_2 = C_{10}H_7\cdot NH\cdot NH_2$ *(S. 561)*. Schuppen (aus Äther). F: 116—117° (Padoa, Bovini, *R. A. L.* [5] **20** II, 713; P., *G.* **44** II, 539). — Ist an der Luft unbeständig; läßt sich unter Äther unverändert aufbewahren (P., B.; P.). Zerfällt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in α-Naphthylamin, Naphthalin, Stickstoff und Ammoniak (Chattaway, Aldridge, *Soc.* **99**, 407).

2.6-Dinitro-benzaldehyd-α-naphthylhydrazon $C_{17}H_{12}O_4N_4 = C_{10}H_7\cdot NH\cdot N\colon CH\cdot C_6H_3(NO_2)_2$. Rote Krystalle. F: 205—206° (Reich, Gaigailian, *B.* **46**, 2383). Unlöslich in Ligroin, schwer löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Benzol, Äther, Chloroform und Eisessig, sehr leicht in Aceton. — Liefert beim Behandeln mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge 1-α-Naphthyl-4-nitro-indazol (Syst. No. 3473).

p-Toluylaldehyd-α-naphthylhydrazon $C_{18}H_{16}N_2 = C_{10}H_7\cdot NH\cdot N\colon CH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus α-Naphthylhydrazin und Toluylaldehyd in Essigsäure (Padoa, Bovini, *R. A. L.* [5] **20** II, 715; P., *G.* **44** II, 540). — Gelbgrüne Nädelchen (aus Alkohol). F: 152°.

Benzil-bis-α-naphthylhydrazon $C_{34}H_{26}N_4 = C_{10}H_7\cdot NH\cdot N\colon C(C_6H_5)\cdot C(C_6H_5)\colon N\cdot NH\cdot C_{10}H_7$. *B.* Beim Kochen von α-Naphthylhydrazin mit Benzil in Eisessig (Padoa, Bovini, *R. A. L.* [5] **20** II, 713; P., *G.* **44** II, 554). — Citronengelbe Krystalle (aus Eisessig). F: 175°.

Anthrachinon-mono-α-naphthylhydrazon $C_{24}H_{16}ON_2 =$ $C_{10}H_7\cdot NH\cdot N\colon C{<}{C_6H_4 \atop C_6H_4}{>}CO$. *B.* Beim Behandeln von Anthranol mit α-Naphthalin-diazoniumchlorid und Alkali (Omarini, *G.* **45** II, 311). — Granatrote Blättchen (aus Toluol) oder Nadeln (aus Alkohol). F: 155°.

Anthrachinon - mono - [methyl - α - naphthylhydrazon] $C_{25}H_{18}ON_2$ = $C_{10}H_7 \cdot N(CH_3) \cdot N:C<^{C_6H_4}_{C_6H_4}>CO$. *B.* Beim Behandeln der vorangehenden Verbindung mit Dimethylsulfat und Alkali (OMARINI, *G.* **45** II, 311). — Granatrote Prismen (aus Alkohol). F: 158—160°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

Salicylaldehyd-α-naphthylhydrazon $C_{17}H_{14}ON_2 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Aus α-Naphthylhydrazin und Salicylaldehyd in Essigsäure (PADOA, BOVINI, *R. A. L.* [5] **20** II, 714; P., *G.* **44** II, 540). — Goldgelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 134°.

Methyl-[1-oxy-naphthyl-(2)]-keton-α-naphthylhydrazon $C_{22}H_{18}ON_2 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot N:C(CH_3) \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$. *B.* Aus α-Naphthylhydrazin und 2-Aceto-naphthol-(1) auf dem Wasserbad (TORREY, BREWSTER, *Am. Soc.* **35**, 430). — Fast farblose Krystalle. F: 179—180°. Löslich in Alkohol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol, Ligroin und Eisessig, fast unlöslich in Äther. Unlöslich in Alkali. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit olivgrüner Farbe; beim Verdünnen der Lösung mit Wasser fällt ein gelber Niederschlag aus. Gibt mit verd. Eisenchlorid-Lösung eine dunkelgelbe Färbung, die allmählich in Blutrot übergeht.

Methyl-[4-brom-1-oxy-naphthyl-(2)]-keton-α-naphthylhydrazon $C_{22}H_{17}ON_2Br = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot N:C(CH_3) \cdot C_{10}H_5Br \cdot OH$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung. — Hellbraune Krystalle (aus Alkohol). F: 175—176° (Zers.) (TORREY, BREWSTER, *Am. Soc.* **35**, 434). Unlöslich in siedender verdünnter Natronlauge.

Methyl - [4 - nitro - 1 - oxy - naphthyl - (2)] - keton - α - naphthylhydrazon $C_{22}H_{17}O_3N_3 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot N:C(CH_3) \cdot C_{10}H_5(NO_2) \cdot OH$. *B.* Beim Kochen von α-Naphthylhydrazin mit 4-Nitro-2-acetyl-naphthol-(1) in Alkohol + wenig Eisessig (TORREY, BREWSTER, *Am. Soc.* **35**, 436). — Dunkelrote Krystalle. Zersetzt sich bei hoher Temperatur. Löslich in Aceton, Benzol und Anilin, unlöslich in Alkohol, Eisessig und Tetrachlorkohlenstoff. Löslich in warmer Natronlauge mit gelber Farbe. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist tiefgrün und scheidet beim Verdünnen mit Wasser grüne Flocken aus.

Vanillin - α - naphthylhydrazon $C_{18}H_{16}O_2N_2 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_3(OH) \cdot O \cdot CH_3$ *(S. 564)*. *B.* Aus α-Naphthylhydrazin und Vanillin in Essigsäure (PADOA, BOVINI, *R. A. L.* [5] **20** II, 715; P., *G.* **44** II, 540). — Gelbes Krystallpulver (aus Äther + Petroläther). Bräunt sich an der Luft.

Anisil-bis-α-naphthylhydrazon $C_{36}H_{30}O_2N_4 = [C_{10}H_7 \cdot NH \cdot N:C(C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3)-]_2$. *B.* Beim Erhitzen von α-Naphthylhydrazin mit Anisil in Alkohol + wenig Eisessig auf 110° bis 120° (PADOA, BOVINI, *R. A. L.* [5] **20** II, 714; P., *G.* **44** II, 555). — Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol + Benzol). F: 155°. — Wird im diffusen Licht ziegelrot, im Sonnenlicht granatrot und hellt sich im Dunkeln, schneller beim Erhitzen auf 95°, wieder auf.

2. ***2-Hydrazino-naphthalin, β-Naphthylhydrazin*** $C_{10}H_{10}N_2 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot NH_2$ *(S. 568)*. Beginnt schon bei 60° sich zu zersetzen; zerfällt bei 120—250° unter Bildung von β-Naphthylamin, Naphthalin, Stickstoff und Ammoniak (CHATTAWAY, ALDRIDGE, *Soc.* **99**, 407). Liefert mit p-Nitroso-dimethylanilin-hydrochlorid in essigsaurer Lösung bei 0° β-Naphthalindiazo-[4-dimethylamino-phenylhydroxylamid] $C_{10}H_7 \cdot N:N \cdot N(OH) \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$ (Syst. No. 2242) (O. FISCHER, *J. pr.* [2] **92**, 71).

N-Phenyl-N-β-naphthyl-hydrazin $C_{16}H_{14}N_2 = C_{10}H_7 \cdot N(NH_2) \cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Reduktion von Phenyl-β-naphthyl-nitrosamin mit Zink und Essigsäure (GRAZIANI, BOVINI, *R. A. L.* [5] **22** II, 40; BO., GR., *G.* **43** II, 687). Wurde in geringer Menge als Hydrochlorid isoliert.

N.N-Di-β-naphthyl-hydrazin $C_{20}H_{16}N_2 = (C_{10}H_7)_2N \cdot NH_2$. *B.* Bei der Reduktion von Di-β-naphthyl-nitrosamin in äther. Lösung mit Zinkstaub und Eisessig unterhalb 20° (WIELAND, SÜSSER, *A.* **392**, 180). — Blätter (aus Alkohol). F: 141°. Ziemlich leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Gasolin. — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in Aceton bei —15° 1.1.4.4-Tetra-β-naphthyl-tetrazen-(2).

6-Chlor-2-nitro-benzaldehyd-β-naphthylhydrazon $C_{17}H_{12}O_2N_3Cl = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_3Cl \cdot NO_2$. Gelbe Nadeln. F: 178° (REICH, TURKUS, *Bl.* [4] **21**, 111). — Liefert mit alkoh. Kalilauge 1-β-Naphthyl-4-chlor-indazol.

6-Brom-2-nitro-benzaldehyd-β-naphthylhydrazon $C_{17}H_{12}O_2N_3Br = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_3Br \cdot NO_2$. Gelbe Krystalle. F: 192° (REICH, TURKUS, *Bl.* [4] **21**, 111). — Liefert mit heißer alkoholischer Kalilauge 1-β-Naphthyl-4-brom-indazol.

2.6 - Dinitro - benzaldehyd - β - naphthylhydrazon $C_{17}H_{12}O_4N_4 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_3(NO_2)_2$. Rote Nadeln. F: 183—184° (Zers.). (REICH, GAIGAILIAN, *B.* **46**, 2384). Schwer löslich in Ligroin, ziemlich leicht in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform, leicht in Eisessig und Nitrobenzol. — Liefert beim Behandeln mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge 1-β-Naphthyl-4-nitro-indazol.

Benzaldehyd-[phenyl-β-naphthylhydrazon] $C_{23}H_{18}N_2 = C_{10}H_7 \cdot N(C_6H_5) \cdot N:CH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus N-Phenyl-N-β-naphthyl-hydrazin und Benzaldehyd in essigsaurer Lösung (GRAZIANI, BOVINI, *R. A. L.* [5] **22** II, 40; Bo., GR., *G.* **43** II, 688). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 92—93°.

Acetophenon-β-naphthylhydrazon $C_{18}H_{16}N_2 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot N:C(CH_3) \cdot C_6H_5$ *(S. 570)*. *B.* Aus β-Naphthylhydrazin und Acetophenon in Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur (BOVINI, *R. A. L.* [5] **22** II, 462). — Unbeständige Nadeln (aus Alkohol). F: 150°.

p-Toluylaldehyd-β-naphthylhydrazon $C_{18}H_{16}N_2 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus β-Naphthylhydrazin und p-Toluylaldehyd in essigsaurer Lösung (PADOA, GRAZIANI, *R. A. L.* [5] **19** I, 495; *G.* **41** I, 390). — Gelbe Schuppen (aus Eisessig). F: 188°. — Wird im Sonnenlicht rot und hellt sich im Dunkeln, schneller beim Erhitzen auf 100°, wieder auf.

p-Toluylaldehyd-[phenyl-β-naphthylhydrazon] $C_{24}H_{20}N_2 = C_{10}H_7 \cdot N(C_6H_5) \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus N-Phenyl-N-β-naphthyl-hydrazin und p-Toluylaldehyd in essigsaurer Lösung (GRAZIANI, BOVINI, *R. A. L.* [5] **22** II, 41; Bo., GR., *G.* **43** II, 689). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 154°.

4-Isopropyl-benzaldehyd-[phenyl-β-naphthylhydrazon], Cuminol-[phenyl-β-naphthyl-hydrazon] $C_{26}H_{24}N_2 = C_{10}H_7 \cdot N(C_6H_5) \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus N-Phenyl-N-β-naphthyl-hydrazin und Cuminol in essigsaurer Lösung (GRAZIANI, BOVINI, *R. A. L.* [5] **22** II, 41; Bo., GR., *G.* **43** II, 688). — Nadeln (aus Alkohol). F: 118°.

Zimtaldehyd-[phenyl-β-naphthylhydrazon] $C_{25}H_{20}N_2 = C_{10}H_7 \cdot N(C_6H_5) \cdot N:CH \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus N-Phenyl-N-β-naphthyl-hydrazin und Zimtaldehyd in essigsaurer Lösung (GRAZIANI, BOVINI, *R. A. L.* [5] **22** II, 41; Bo., GR., *G.* **43** II, 689). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol + Benzol). F: 156°.

Benzophenon-β-naphthylhydrazon $C_{23}H_{18}N_2 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot N:C(C_6H_5)_2$. *B.* Beim Kochen von β-Naphthylhydrazin mit Benzophenon in Alkohol (BOVINI, *R. A. L.* [5] **22** II, 464). — Nadeln (aus Alkohol + Benzol). F: 159,5—160,5°. Leicht löslich in Benzol und Äther, löslich in Alkohol und Eisessig.

Benzil-bis-β-naphthylhydrazon $C_{34}H_{26}N_4 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot N:C(C_6H_5) \cdot C(C_6H_5):N \cdot NH \cdot C_{10}H_7$. *B.* Aus β-Naphthylhydrazin-hydrochlorid und Benzil in siedendem Alkohol (PADOA, SANTI, *R. A. L.* [5] **19** II, 305; P., *G.* **44** II, 551). — Gelbe Nädelchen (aus Benzol und Alkohol). F: 211,5°. — Wird im Sonnenlicht rot und hellt sich im Dunkeln sowie beim Erhitzen auf 100° wieder auf.

Salicylaldehyd-β-naphthylhydrazon $C_{17}H_{14}ON_2 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Aus β-Naphthylhydrazin und Salicylaldehyd in essigsaurer Lösung (PADOA, GRAZIANI, *R. A. L.* [5] **19** I, 495; *G.* **41** I, 391). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 187°.

Anisaldehyd-[phenyl-β-naphthylhydrazon] $C_{24}H_{20}ON_2 = C_{10}H_7 \cdot N(C_6H_5) \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus N-Phenyl-N-β-naphthyl-hydrazin und Anisaldehyd in essigsaurer Lösung (GRAZIANI, BOVINI, *R. A. L.* [5] **22** II, 40; Bo., GR., *G.* **43** II, 688). — Nadeln (aus Alkohol). F: 116—117°.

Methyl-[1-oxy-naphthyl-(2)]-keton-β-naphthylhydrazon $C_{22}H_{18}ON_2 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot N:C(CH_3) \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$. *B.* Beim Erwärmen von β-Naphthylhydrazin mit 2-Aceto-naphthol-(1) auf dem Wasserbad (TORREY, BREWSTER, *Am. Soc.* **35**, 430). — Gelblichbraune Krystalle. F: 174—176°. Löslich in Alkohol, Benzol, Ligroin und Eisessig, unlöslich in verd. Natronlauge. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orangerot.

Methyl-[4-brom-1-oxy-naphthyl-(2)]-keton-β-naphthylhydrazon $C_{22}H_{17}ON_2Br = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot N:C(CH_3) \cdot C_{10}H_5Br \cdot OH$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung. — Blaßrosa Krystallkörner (aus Alkohol). F: 184—186° (Zers.) (TORREY, BREWSTER, *Am. Soc.* **35**, 434). Löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig. Unlöslich in verd. Natronlauge.

Methyl-[4-nitro-1-oxy-naphthyl-(2)]-keton-β-naphthylhydrazon $C_{22}H_{17}O_3N_3 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot N:C(CH_3) \cdot C_{10}H_5(NO_2) \cdot OH$. *B.* Beim Kochen von β-Naphthylhydrazin mit 4-Nitro-2-acetyl-naphthol-(1) in Alkohol + wenig Eisessig (TORREY, BREWSTER, *Am. Soc.* **35**, 436). — Hellrot. Zersetzt sich bei 240°. Sehr schwer löslich in Eisessig, Alkohol, Ligroin und Benzol. Unlöslich in kalter verdünnter Natronlauge. — Wird durch konz. Schwefelsäure und heißes Alkali zersetzt.

Vanillin-β-naphthylhydrazon $C_{18}H_{16}O_2N_2 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_3(OH) \cdot O \cdot CH_3$ *(S. 571)*. Krystallpulver (aus Eisessig). F: 185° (PADOA, GRAZIANI, *R. A. L.* [5] **19** I, 494; *G.* **41** I, 390). — Wird im Sonnenlicht rot, im Dunkeln wieder farblos.

Anisil-bis-β-naphthylhydrazon $C_{36}H_{30}O_2N_4 = [C_{10}H_7 \cdot NH \cdot N:C(C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3)-]_2$. *B.* Beim Kochen von β-Naphthylhydrazin-hydrochlorid mit Anisil in Alkohol (PADOA, SANTI, *R. A. L.* [5] **20** I, 678; *G.* **44** II, 553, 561). — Farblose Nadeln mit 1 C_6H_6 (aus Benzol + Alkohol) vom Schmelzpunkt 155—158°; geht beim Aufbewahren langsam, beim Erhitzen mit Alkohol schnell in die hellgelbe, bei 165—169° schmelzende benzolfreie Verbindung über. — Die benzolfreie Verbindung wird im Sonnenlicht rot und hellt sich im Dunkeln sowie beim Erwärmen auf 55° wieder auf.

5. Monohydrazine $C_nH_{2n-12}N_2$.

1. 4-Hydrazino-diphenyl, p-Diphenylylhydrazin $C_{12}H_{12}N_2 = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH_2$ *(S. 576).* Geschwindigkeit der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure bei 100°: Franzen, *J. pr.* [2] **97**, 92. Liefert beim Kochen mit verd. Salzsäure 4-Amino-diphenyl und Ammoniak (F., *J. pr.* [2] **97**, 91).

Tetrakis-p-diphenylyl-hydrazin $C_{48}H_{36}N_2 = (C_6H_5 \cdot C_6H_4)_2N \cdot N(C_6H_4 \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Bei der Oxydation von Bis-p-diphenylyl-amin mit Kaliumpermanganat in Aceton bei 10° (Wieland, Süsser, *A.* **381**, 222). — Krystalle (aus Benzol + Alkohol). F: 165°. Leicht löslich in Chloroform, Benzol und Aceton, ziemlich leicht in Äther, sehr schwer in Alkohol und Eisessig (W., S.). — Zeigt bei der Bestrahlung mit Kathodenstrahlen dunkelgelbe Farbe und blaue Fluorescenz (W., *A.* **381**, 216). Beim Erwärmen der Xylol-Lösung tritt anfangs eine gelbe, dann eine braune Färbung auf; beim Kochen der Lösung entsteht Bis-p-diphenylyl-amin (W., S.). Bei langem Aufbewahren der Aceton-Lösung scheidet sich 9.10-Bis-p-diphenylyl-2.6-diphenyl-9.10-dihydro-phenazin (Syst. No. 3494) ab (W., S., *A.* **381**, 220). Bei Einw. von Brom in Chloroform auf eine Benzol-Lösung von Tetrakis-p-diphenylyl-hydrazin erhält man eine unbeständige grüne Verbindung, die rasch unter Bildung von Bis-p-diphenylyl-amin und x.x-Dibrom-bis-p-diphenylyl-amin zerfällt (W., S., *A.* **381**, 228). Eine Lösung in Benzol + Chloroform gibt mit äther. Salzsäure bei ca. 10° ein unbeständiges grünes Salz $C_{48}H_{36}N_2 + 2HCl$, aus dem sich durch Behandeln mit Alkali das Ausgangsmaterial zurückgewinnen läßt; es zersetzt sich rasch, und man erhält neben viel Bis-p-diphenylyl-amin ein tief violettes Hydrochlorid [1]) des 9.10-Bis-p-diphenylyl-4.8-dichlor-2.6-diphenyl-9.10-dihydro-phenazins (Syst. No. 3494), 2-Chlor-bis-p-diphenylyl-amin sowie 4.4'-Bis-[4-diphenylylamino-phenyl]-diphenyl (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 91) (W., S.; Bülow, *B.* **57**, 1431). — Die Lösung in Eisessig wird beim Erwärmen intensiv violett (W., S.).

2. α-Hydrazino-diphenylmethan, Benzhydrylhydrazin $C_{13}H_{14}N_2 = (C_6H_5)_2CH \cdot NH \cdot NH_2$.

Benzal-benzhydrylhydrazin, Benzaldehyd-benzhydrylhydrazon $C_{20}H_{18}N_2 = (C_6H_5)_2CH \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_5$ *(S. 578).* *B.* Neben Benzaldehyd-benzylhydrazon bei der Einw. von 4 Mol Phenylmagnesiumbromid auf Benzaldazin (Busch, Fleischmann, *B.* **43**, 743). — Nadeln (aus Äther + Petroläther). Zersetzt sich heftig bei 85°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Petroläther. — Verpufft beim Erhitzen oft unterhalb des Schmelzpunkts. Ist leicht entflammbar. Liefert beim Kochen in Xylol oder beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure Diphenylmethan und α.α.β.β-Tetraphenyl-äthan.

1-Benzhydryl-semicarbazid $C_{14}H_{15}ON_3 = (C_6H_5)_2CH \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ *(vgl. S. 579).* *B.* Aus Benzophenon-semicarbazon und Natriumamalgam in 80%igem Alkohol bei 50—60° (Rupe, Oestreicher, *B.* **45**, 34). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 164—165°. Leicht löslich in heißem Wasser, Methanol, Alkohol, Benzol und Pyridin, unlöslich in Äther. Leicht löslich in Säuren. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe.

1-Benzhydryl-1-formyl-semicarbazid $C_{15}H_{15}O_2N_3 = (C_6H_5)_2CH \cdot N(CHO) \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Erwärmen von 1-Benzhydryl-semicarbazid mit Ameisensäure (Rupe, Oestreicher, *B.* **45**, 34). — Nadeln (aus verd. Methanol). F: 182°. Unlöslich in Äther, Benzol und Ligroin. — Gibt beim Kochen mit verd. Natronlauge 1-Benzhydryl-3-oxy-1.2.4-triazol.

1-Benzhydryl-1-acetyl-semicarbazid $C_{16}H_{17}O_2N_3 = (C_6H_5)_2CH \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Erwärmen von 1-Benzhydryl-semicarbazid mit Acetanhydrid auf dem Wasserbad (Rupe, Oestreicher, *B.* **45**, 34). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 237°. Schwer löslich in Wasser und Äther. — Gibt beim Kochen mit verd. Natronlauge 1-Benzhydryl-3-oxy-5-methyl-1.2.4-triazol.

1-Nitroso-1-benzhydryl-semicarbazid $C_{14}H_{14}O_2N_4 = (C_6H_5)_2CH \cdot N(NO) \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Behandeln von 1-Benzhydryl-semicarbazid in Eisessig mit Natriumnitrit unter Kühlung (Rupe, Oestreicher, *B.* **45**, 34). — Gelbliche Nadeln (aus Chloroform). F: 122°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Aceton, unlöslich in Wasser. Löslich in Alkalien. — Wird beim Kochen mit verd. Schwefelsäure unter Bildung von Stickstoffwasserstoffsäure zersetzt.

---

[1]) Vgl. dazu auch nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks [1. I. 1920] Weitz, Schwechten, *B.* **60**, 1203.

3. **α-Hydrazino-dibenzyl, α-Hydrazino-α.β-diphenyl-äthan, [α.β-Diphenyl-äthyl]-hydrazin** $C_{14}H_{16}N_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot NH\cdot NH_2$.

Benzal-[α.β-diphenyl-äthyl]-hydrazin, Benzaldehyd-[α.β-diphenyl-äthylhydrazon] $C_{21}H_{20}N_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Neben N.N'-Dibenzylhydrazin bei der Einw. von 4 Mol Benzylmagnesiumchlorid auf Benzaldazin (BUSCH, FLEISCHMANN, *B.* **43**, 746). — Blättchen (aus Alkohol), Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 104° bis 105° (Zers.). Leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. — Wird durch verd. Schwefelsäure gespalten. Verpufft leicht beim Übergießen mit konz. Schwefelsäure. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist zunächst grün und wird dann dunkelgelb. — Hydrochlorid. Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 124°. Ist sehr zersetzlich.

N'-Benzoyl-N-[α.β-diphenyl-äthyl]-hydrazin $C_{21}H_{20}ON_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Einw. von Benzoylchlorid auf Benzaldehyd-[α.β-diphenyläthylhydrazon] in Gegenwart von Pyridin (BUSCH, FLEISCHMANN, *B.* **43**, 747). — Nadeln (aus Alkohol). F: 144°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Benzol und Aceton.

1-[α.β-Diphenyl-äthyl]-semicarbazid, α-Semicarbazino-α.β-diphenyl-äthan $C_{15}H_{17}ON_3 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Behandeln von Desoxybenzoin-semicarbazon mit Natriumamalgam in 80%igem Alkohol bei 40—55° (RUPE, OESTREICHER, *B.* **45**, 35). — Nadeln (aus verd. Methanol). F: 139°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, schwer in Wasser. Leicht löslich in verd. Säuren.

1-[α.β-Diphenyl-äthyl]-1-formyl-semicarbazid $C_{16}H_{17}O_2N_3 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot N(CHO)\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Erwärmen der vorangehenden Verbindung in alkoh. Lösung mit Ameisensäure (D: 1,22) auf dem Wasserbad (RUPE, OESTREICHER, *B.* **45**, 36). — Prismen (aus Alkohol). F: 194°. Schwer löslich in Wasser und Äther.

1-[α.β-Diphenyl-äthyl]-1-acetyl-semicarbazid $C_{17}H_{19}O_2N_3 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Behandeln von 1-[α.β-Diphenyl-äthyl]-semicarbazid mit Acetanhydrid (RUPE, OESTREICHER, *B.* **45**, 36). — Nadeln (aus Alkohol). F: 196°. Unlöslich in Äther.

6. Monohydrazine $C_nH_{2n-14}N_2$.

4-Hydrazino-stilben $C_{14}H_{14}N_2 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot NH_2$. *B.* Man diazotiert 4-Amino-stilben in Salzsäure und reduziert das entstandene Diazoniumchlorid unterhalb —8° mit Zinnchlorür und Salzsäure (FRANZEN, *J. pr.* [2] **97**, 87). — $C_{14}H_{14}N_2 + HCl$. Blättchen (aus Methanol). F: 254° (Zers.). Sehr schwer löslich in Wasser. — Zersetzt sich beim Aufbewahren. Zerfällt beim Kochen mit Salzsäure in 4-Amino-stilben, Stilben, Stickstoff und Ammoniak.

4-Benzalhydrazino-stilben $C_{21}H_{18}N_2 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-Hydrazino-stilben-hydrochlorid und Benzaldehyd in Methanol + Natriumacetat-Lösung (FRANZEN, *J. pr.* [2] **97**, 88). — Gelbes Krystallpulver (aus Eisessig). F: 208° (Zers.). Sehr schwer löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

4-[N.N'-Dibenzoyl-hydrazino]-stilben $C_{28}H_{22}O_2N_2 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot N(CO\cdot C_6H_5)\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-Hydrazino-stilben-hydrochlorid und Benzoylchlorid in siedendem Benzol (FRANZEN, *J. pr.* [2] **97**, 88). — Blättchen (aus Alkohol). F: 195°. Ziemlich leicht löslich in siedendem Alkohol.

7. Monohydrazine $C_nH_{2n-20}N_2$.

α-Hydrazino-triphenylmethan, Triphenylmethyl-hydrazin $C_{19}H_{18}N_2 = (C_6H_5)_3C\cdot NH\cdot NH_2$ *(S. 581)*. *B.* Durch Kochen von Triphenylchlormethan mit 2 Mol Hydrazinhydrat in Äther (SENIOR, *Am. Soc.* **38**, 2720). — $C_{19}H_{18}N_2 + HCl$. F: 108—113°. Wird durch Alkohol verändert.

N-Phenyl-N'-[triphenylmethyl]-hydrazin, N-Phenyl-N'-[triphenylcarbin]-hydrazin $C_{25}H_{22}N_2 = (C_6H_5)_3C\cdot NH\cdot NH\cdot C_6H_5$ *(S. 581)*. *B.* Aus Triphenylmethyl und Phenylhydrazin in Äther oder Benzol (SCHLENK, MAIR, BORNHARDT, *B.* **44**, 1175). — F: 140°. — Ist in reinem Zustand beständig.

N.N'-Bis-[triphenylmethyl]-hydrazin, α.α'-Hydrazotriphenylmethan $C_{38}H_{32}N_2 = [(C_6H_5)_3C\cdot NH-]_2$ *(S. 582)*. *B.* Aus Triphenylchlormethan und Hydrazinhydrat in siedendem Äther (SENIOR, *Am. Soc.* **38**, 2720). — F: 210° (S.). — Liefert beim Erhitzen mit Zinkchlorid auf 300° Anilin und Triphenylmethan (STIEGLITZ, SE., *Am. Soc.* **38**, 2731).

4-Chlor-α-hydrazino-triphenylmethan, 4-Chlor-triphenylmethylhydrazin $C_{19}H_{17}N_2Cl = (C_6H_4Cl)(C_6H_5)_2C\cdot NH\cdot NH_2$. *B.* Man erwärmt 5,75 g 4-Chlor-triphenylchlormethan ca. 8 Stdn. mit 4 g Hydrazinhydrat und absol. Äther (SENIOR, *Am. Soc.* **38**, 2722). — Das Hydrochlorid gibt mit salpetriger Säure 4-Chlor-triphenylmethylazid. — $C_{19}H_{17}N_2Cl + HCl$. F: 122°. Zersetzt sich beim Umkrystallisieren und beim Aufbewahren an feuchter Luft.

N.N'-Bis-[4-chlor-triphenylmethyl]-hydrazin $C_{38}H_{30}N_2Cl_2 = [(C_6H_4Cl)(C_6H_5)_2C\cdot NH-]_2$. *B.* Bei ca. 7-stündigem Erwärmen von 5,75 g 4-Chlor-triphenylchlormethan mit 2 g Hydrazinhydrat und absol. Äther (STIEGLITZ, SENIOR, *Am. Soc.* **38**, 2733). — Das ungereinigte (hydrazinhaltige?) Produkt schmilzt bei 201°. Beim Umkrystallisieren aus Benzol + Alkohol erhält man ein bei 171° schmelzendes Produkt.

B. Dihydrazine.

Dihydrazine $C_nH_{2n-10}N_4$.

1. **4.4'-Dihydrazino-diphenylmethan** $C_{13}H_{16}N_4 = H_2N\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot NH_2$ *(S. 588)*. Krystalle (aus Benzol). F: 141—143° (BORSCHE, MANTEUFFEL, *B.* **67**, 144). — Verharzt beim Aufbewahren (B., KIENITZ, *B.* **43**, 2335). Gibt beim Umsetzen mit Cyclohexanon in verd. Alkohol und Erwärmen des Reaktionsprodukts mit Eisessig Bis-[5.6.7.8-tetrahydro-carbazolyl-(3)]-methan (s. nebenstehende Formel; Syst. No. 3491); reagiert analog mit Cyclopentanon und Suberon (B., K.).

$\left[H_2C\langle{}^{CH_2-C-NH}_{CH_2-C} \ldots \right]_2 CH_2$

4.4'-Bis-[α-methyl-hydrazino]-diphenylmethan $C_{15}H_{20}N_4 = CH_2[C_6H_4\cdot N(CH_3)\cdot NH_2]_2$ *(S. 588)*. Über Kondensationen mit Aceton, Diketonen und hydroaromatischen Ketonen vgl. v. BRAUN, *B.* **43**, 1496, 1499. Reagiert nicht mit Ketosen; bildet die entsprechenden Hydrazone z. B. mit Arabinose, Rhamnose, Galaktose, Mannose (v. BR., *B.* **43**, 1501) sowie Rhodeose und Fucose (VOTOČEK, *B.* **50**, 41); andere Aldosen wie Isorhodeose (V.), Glucose, Xylose, Glucosamin (v. BR.) reagieren nicht (vgl. v. BR., *B.* **50**, 42).

Verbindung $C_{22}H_{28}N_4$, vielleicht $H_2C<\begin{matrix}C_6H_4N(CH_3)\cdot N:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\\C_6H_4N(CH_3)\cdot N:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\end{matrix}>CH_2$ (?). *B.* Aus 4.4'-Bis-[α-methyl-hydrazino]-diphenylmethan und Pimelinsäuredialdehyd (v. BRAUN, DANZIGER, *B.* **46**, 108). — Gelbliche Krystalle (aus Alkohol). F: 96—97°.

4.4'-Bis-[α-äthyl-hydrazino]-diphenylmethan $C_{17}H_{24}N_4 = CH_2[C_6H_4\cdot N(C_2H_5)\cdot NH_2]_2$. *B.* Bei der Reduktion von 4.4'-Bis-äthylnitrosamino-diphenylmethan mit Zinkstaub und wäßrig-alkoholischer Essigsäure unterhalb 20° (v. BRAUN, *B.* **43**, 1504). — Undestillierbares Öl. — Verhält sich gegen Aldehyde und Ketone wie 4.4'-Bis-[α-methyl-hydrazino]-diphenylmethan; reagiert mit Aldosen etwas langsamer als dieses. — Das Sulfat ist schwer löslich in Wasser.

Verbindung $C_{19}H_{22}N_4$, vielleicht $H_2C<\begin{matrix}C_6H_4\cdot N(C_2H_5)\cdot N:CH\\C_6H_4\cdot N(C_2H_5)\cdot N:CH\end{matrix}$ (?). *B.* Aus 4.4'-Bis-[α-äthyl-hydrazino]-diphenylmethan und Glyoxal (v. BRAUN, *B.* **43**, 1504). — Gelber Niederschlag. Schwer löslich in Pyridin.

4.4'-Bis-[α-methyl-β-propyliden-hydrazino]-diphenylmethan $C_{21}H_{28}N_4 = CH_2[C_6H_4\cdot N(CH_3)\cdot N:CH\cdot C_2H_5]_2$. *B.* Aus 4.4'-Bis-[α-methyl-hydrazino]-diphenylmethan und Propionaldehyd (HARRIES, OPPENHEIM, *C.* **1916** II, 991). — Krystalle (aus Alkohol). F: 45°.

4.4'-Bis-[α-methyl-β-butyliden-hydrazino]-diphenylmethan $C_{23}H_{32}N_4 = CH_2[C_6H_4\cdot N(CH_3)\cdot N:CH\cdot CH_2\cdot C_2H_5]_2$ *(S. 588)*. F: 70,5° (HARRIES, OPPENHEIM, *C.* **1916** II, 991).

4.4'-Bis-[α-methyl-β-isobutyliden-hydrazino]-diphenylmethan $C_{23}H_{32}N_4 = CH_2[C_6H_4\cdot N(CH_3)\cdot N:CH\cdot CH(CH_3)_2]_2$. *B.* Aus 4.4'-Bis-[α-methyl-hydrazino]-diphenylmethan und Isobutyraldehyd (HARRIES, OPPENHEIM, *C.* **1916** II, 991). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). Leicht löslich in Benzol, heißem Alkohol, Eisessig und Aceton, schwer in Methanol und kaltem Alkohol.

4.4'-Bis-[α-methyl-β-isoamyliden-hydrazino]-diphenylmethan $C_{25}H_{36}N_4 = CH_2[C_6H_4\cdot N(CH_3)\cdot N:CH\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2]_2$. *B.* Aus 4.4'-Bis-[α-methyl-hydrazino]-diphenylmethan und Isovaleraldehyd (HARRIES, OPPENHEIM, *C.* **1916** II, 991). — Gelbliche Prismen (aus Alkohol). F: 85°. Leicht löslich in Eisessig, Essigester und Aceton.

4.4'-Bis-[α-methyl-β-octyliden-hydrazino]-diphenylmethan $C_{31}H_{48}N_4 = CH_2\{C_6H_4\cdot N(CH_3)\cdot N:CH\cdot [CH_2]_6\cdot CH_3\}_2$. *B.* Aus 4.4'-Bis-[α-methyl-hydrazino]-diphenylmethan und Caprylaldehyd (HARRIES, OPPENHEIM, *C.* **1916** II, 991). — Gelbe Tafeln (aus Alkohol). F: 60°. Löslich in Aceton, Essigester, Alkohol und Benzol.

4.4'-Bis-[α-methyl-β-nonyliden-hydrazino]-diphenylmethan $C_{33}H_{52}N_4$ = $CH_2\{C_6H_4\cdot N(CH_3)\cdot N:CH\cdot[CH_2]_7\cdot CH_3\}_2$. *B.* Aus 4.4'-Bis-[α-methyl-hydrazino]-diphenylmethan und Pelargonaldehyd (HARRIES, OPPENHEIM, *C.* 1916 II, 991). — Gelbe Blätter (aus verd. Alkohol). F: 61°.

4.4'-Bis-benzalhydrazino-diphenylmethan $C_{27}H_{24}N_4$ = $CH_2[C_6H_4\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_5]_2$. *B.* Aus dem Acetat des 4.4'-Dihydrazino-diphenylmethans und Benzaldehyd in verd. Alkohol (BORSCHE, KIENITZ, *B.* 43, 2335). — Gelbliche Blättchen (aus Eisessig). Sintert bei 196°, schmilzt bei 200° (B., MANTEUFFEL, *B.* 67, 144). Unlöslich in Alkohol, Äther, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff (B., K.).

4.4'-Bis-[α-äthyl-β-benzal-hydrazino]-diphenylmethan $C_{31}H_{32}N_4$ = $CH_2[C_6H_4\cdot N(C_2H_5)\cdot N:CH\cdot C_6H_5]_2$. *B.* Aus 4.4'-Bis-[α-äthyl-hydrazino]-diphenylmethan und Benzaldehyd (v. BRAUN, *B.* 43, 1504). — Blättchen. F: 161°. Unlöslich in Alkohol, löslich in Pyridin.

4.4'-Bis-[α-methyl-β-(γ-phenyl-propyliden)-hydrazino]-diphenylmethan $C_{33}H_{36}N_4$ = $CH_2[C_6H_4\cdot N(CH_3)\cdot N:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5]_2$. *B.* Aus 4.4'-Bis-[α-methyl-hydrazino]-diphenylmethan und Hydrozimtaldehyd (v. BRAUN, KRUBER, *B.* 45, 397). — F: 99° bis 100°. Schwer löslich in Alkohol.

4.4'-Bis-[α-methyl-β-(γ-oxo-α-methyl-butyliden)-hydrazino]-diphenylmethan $C_{25}H_{32}O_2N_4$ = $CH_2[C_6H_4\cdot N(CH_3)\cdot N:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3]_2$. *B.* Aus 4.4'-Bis-[α-methyl-hydrazino]-diphenylmethan und Acetylaceton in essigsaurer Lösung (v. BRAUN, *B.* 43, 1496). — Krystalle (aus Alkohol). F: 144°.

4.4'-Bis-[α-methyl-β-(γ-oxo-α-phenyl-butyliden)-hydrazino]-diphenylmethan $C_{35}H_{36}O_2N_4$ = $CH_2[C_6H_4\cdot N(CH_3)\cdot N:C(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3]_2$. *B.* Aus 4.4'-Bis-[α-methyl-hydrazino]-diphenylmethan und Benzoylaceton in essigsaurer Lösung (v. BRAUN, *B.* 43, 1497). — Gelbe Blättchen (aus Chloroform + Alkohol). F: 147°. Schwer löslich in Alkohol.

4.4'-Bis-[α-methyl-β-(γ-oxy-butyliden)-hydrazino]-diphenylmethan $C_{23}H_{32}O_2N_4$ = $CH_2[C_6H_4\cdot N(CH_3)\cdot N:CH\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_3]_2$. *B.* Aus 4.4'-Bis-[α-methyl-hydrazino]-diphenylmethan und Aldol in essigsaurer Lösung (NEUBERG, KERB, *Bio. Z.* 92, 109). — Blättchen (aus Chloroform + Ligroin). F: 117°. Leicht löslich in Methanol, Alkohol, Benzol, Chloroform, Pyridin und Essigester, schwer in Wasser, Äther, Petroläther, Ligroin und Schwefelkohlenstoff.

4.4'-Bis-[α-methyl-β-(δ-oxy-n-amyliden)-hydrazino]-diphenylmethan $C_{25}H_{36}O_2N_4$ = $CH_2[C_6H_4\cdot N(CH_3)\cdot N:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_3]_2$. *B.* Aus 4.4'-Bis-[α-methyl-hydrazino]-diphenylmethan und γ-Oxy-valeraldehyd in siedendem Alkohol (HELFERICH, *B.* 52, 1129). — Fast farblose Krystalle (aus Äther). F: 84—85° (korr.).

4.4'-Bis-[α-äthyl-β-anisal-hydrazino]-diphenylmethan $C_{33}H_{36}O_2N_4$ = $CH_2[C_6H_4\cdot N(C_2H_5)\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3]_2$. *B.* Aus 4.4'-Bis-[α-äthyl-hydrazino]-diphenylmethan und Anisaldehyd (v. BRAUN, *B.* 43, 1504). — Krystalle. F: 142°. Unlöslich in Alkohol, löslich in Pyridin.

Verbindung aus d-Ribose und 4.4'-Bis-[α-methyl-hydrazino]-diphenylmethan $C_{25}H_{36}O_8N_4$ = $CH_2\{C_6H_4\cdot N(CH_3)\cdot N:CH\cdot[CH(OH)]_3\cdot CH_2\cdot OH\}_2$. *B.* Aus d-Ribose und 4.4'-Bis-[α-methyl-hydrazino]-diphenylmethan in essigsaurer Lösung (v. BRAUN, *B.* 46, 3950). — Krystallpulver (aus Alkohol). F: 141—142°. Leicht löslich in heißem Alkohol.

Verbindung aus l-Arabinose und 4.4'-Bis-[α-methyl-hydrazino]-diphenylmethan $C_{25}H_{36}O_8N_4$ = $CH_2\{C_6H_4\cdot N(CH_3)\cdot N:CH\cdot[CH(OH)]_3\cdot CH_2\cdot OH\}_2$. *B.* Aus l-Arabinose und 4.4'-Bis-[α-methyl-hydrazino]-diphenylmethan in Essigsäure oder verd. Alkohol (v. BRAUN, *B.* 43, 1502). — Pulver (aus Pyridin + Alkohol). F: 180° (Zers.). Sehr schwer löslich in Alkohol.

Verbindung aus d-Lyxose und 4.4'-Bis-[α-methyl-hydrazino]-diphenylmethan $C_{25}H_{36}O_8N_4$ = $CH_2\{C_6H_4\cdot N(CH_3)\cdot N:CH\cdot[CH(OH)]_3\cdot CH_2\cdot OH\}_2$. *B.* Aus d-Lyxose und 4.4'-Bis-[α-methyl-hydrazino]-diphenylmethan in essigsaurer Lösung (v. BRAUN, *B.* 46, 3951). — Krystallpulver (aus Alkohol). F: 156° (v. BR.), 171° (ZERNER, WALTUCH, *M.* 35, 1031).

Verbindung aus l-Rhamnose und 4.4'-Bis-[α-methyl-hydrazino]-diphenylmethan $C_{27}H_{40}O_8N_4$ = $CH_2\{C_6H_4\cdot N(CH_3)\cdot N:CH\cdot[CH(OH)]_4\cdot CH_3\}_2$. *B.* Aus l-Rhamnose und 4.4'-Bis-[α-methyl-hydrazino]-diphenylmethan in Essigsäure oder verd. Alkohol (v. BRAUN, *B.* 43, 1502). — Pulver (aus Pyridin + Alkohol). F: 163°. Fast unlöslich in Alkohol.

Verbindung aus Fucose und 4.4'-Bis-[α-methyl-hydrazino]-diphenylmethan $C_{27}H_{40}O_8N_4$ = $CH_2\{C_6H_4\cdot N(CH_3)\cdot N:CH\cdot[CH(OH)]_4\cdot CH_3\}_2$. *B.* Aus Fucose und 4.4'-Bis-[α-methyl-hydrazino]-diphenylmethan in Essigsäure (VOTOČEK, *B.* 50, 42; *C.* 1919 III, 1047). — Gelbliche Krystallkörner (aus Pyridin + Alkohol). F: 221° (Zers.).

Verbindung aus Rhodeose und 4.4'-Bis-[α-methyl-hydrazino]-diphenylmethan $C_{27}H_{40}O_8N_4 = CH_2\{C_6H_4\cdot N(CH_3)\cdot N:CH\cdot[CH(OH)]_4\cdot CH_3\}_2$. *B.* Aus Rhodeose und 4.4'-Bis-[α-methyl-hydrazino]-diphenylmethan in Essigsäure (VOTOČEK, *B.* **50**, 41; *C.* **1919** III, 1047). — Schwach gelbliche Krystalle (aus Pyridin + Alkohol). F: 218° (korr.).

Verbindung aus d-Glucose und 4.4'-Dihydrazino-diphenylmethan $C_{25}H_{36}O_{10}N_4 = CH_2\{C_6H_4\cdot NH\cdot N:CH\cdot[CH(OH)]_4\cdot CH_2\cdot OH\}_2$. *B.* Aus 4.4'-Dihydrazino-diphenylmethan-hydrochlorid und d-Glucose in Wasser bei Gegenwart von Natriumacetat (BORSCHE, KIENITZ, *B.* **43**, 2336). — Dunkelgelbes Krystallpulver (aus Essigsäure). F: 122—123° (Zers.).

Verbindung aus d-Mannose und 4.4'-Bis-[α-methyl-hydrazino]-diphenylmethan $C_{27}H_{40}O_{10}N_4 = CH_2\{C_6H_4\cdot N(CH_3)\cdot N:CH\cdot[CH(OH)]_4\cdot CH_2\cdot OH\}_2$. *B.* Aus d-Mannose und 4.4'-Bis-[α-methyl-hydrazino]-diphenylmethan in Essigsäure oder verd. Alkohol (v. BRAUN, *B.* **43**, 1502). — Pulver (aus Pyridin + Alkohol). F: 179°. Fast unlöslich in Alkohol.

Verbindung aus d-Mannose und 4.4'-Bis-[α-äthyl-hydrazino]-diphenylmethan $C_{29}H_{44}O_{10}N_4 = CH_2\{C_6H_4\cdot N(C_2H_5)\cdot N:CH\cdot[CH(OH)]_4\cdot CH_2\cdot OH\}_2$. *B.* Aus den Komponenten (v. BRAUN, *B.* **43**, 1505). — F: 183°. Fast unlöslich in Alkohol.

Verbindung aus d-Galaktose und 4.4'-Bis-[α-methyl-hydrazino]-diphenylmethan $C_{27}H_{40}O_{10}N_4 = CH_2\{C_6H_4\cdot N(CH_3)\cdot N:CH\cdot[CH(OH)]_4\cdot CH_2\cdot OH\}_2$. *B.* Aus d-Galaktose und 4.4'-Bis-[α-methyl-hydrazino]-diphenylmethan in Essigsäure oder verd. Alkohol (v. BRAUN, *B.* **43**, 1502). — Pulver (aus Pyridin + Alkohol). F: 185°. Fast unlöslich in Alkohol.

4.4'-Bis-[1-äthyl-semicarbazino]-diphenylmethan $C_{19}H_{26}O_2N_6 = CH_2[C_6H_4\cdot N(C_2H_5)\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2]_2$. *B.* Aus 4.4'-Bis-[α-äthyl-hydrazino]-diphenylmethan und Kaliumcyanat (v. BRAUN, *B.* **43**, 1504). — Pulver. F: 215°. Schwer löslich in Alkohol und Chloroform.

2. 6.4'-Dihydrazino-3-methyl-diphenylmethan $C_{14}H_{18}N_4 = H_2N\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot NH\cdot NH_2$.

6.4'-Bis-[α-methyl-hydrazino]-3-methyl-diphenylmethan $C_{16}H_{22}N_4 = H_2N\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot N(CH_3)\cdot NH_2$. *B.* Bei der Reduktion von 6.4'-Bis-methylnitrosamino-3-methyl-diphenylmethan mit Zinkstaub und wäßrig-alkoholischer Essigsäure unterhalb 20° (v. BRAUN, *B.* **49**, 2604). — Krystalle (aus Alkohol). F: 104—105°. — Reagiert nicht merklich mit Ketonen; über Kondensationsprodukte mit verschiedenen Aldehyden und Aldosen vgl. v. BR., *B.* **49**, 2604 Anm. 2.

C. Oxy-hydrazine.

1. Hydrazinoderivate der Monooxy-Verbindungen.

a) Hydrazinoderivate der Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-6}O$.

1. Hydrazinoderivate des Phenols $C_6H_6O = C_6H_5\cdot OH$.

2-Hydrazino-phenol.

2-Hydrazino-phenol-methyläther, 2-Hydrazino-anisol, 2-Methoxy-phenyl-hydrazin $C_7H_{10}ON_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot NH_2$ *(S. 592). Darst.* Man diazotiert eine Lösung von 25 g o-Anisidin in 330 g konz. Salzsäure + 250 g Wasser mit einer Lösung von 15 g Natriumnitrit in 50 cm³ Wasser, fügt zu der Diazoniumlösung allmählich unter Kühlung eine Lösung von 125 g Zinnchlorür in 250 g konz. Salzsäure, zerlegt das abgeschiedene Hydrochlorid mit Natronlauge und äthert die Lösung aus; Ausbeute 22 g (CHARRIER, CASALE, *G.* **44** I, 617 Anm.). — Nadeln (aus Petroläther). F: 43—44° (CH., C.). — Nitrat. Gelatineartige Masse. F: 108° (Zers.) (CH., *G.* **45** I, 528). Sehr leicht löslich in Wasser. — $2\,C_7H_{10}ON_2 + 2\,HCl + SnCl_4$. Nadeln. F: 113° (Zers.) (CH., C.).

2-Hydrazino-phenol-äthyläther, 2-Hydrazino-phenetol, 2-Äthoxy-phenyl-hydrazin $C_8H_{12}ON_2 = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot NH_2$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Schütteln einer heißen alkoholischen Suspension von N-[2-äthoxy-phenyl]-hydrazin-N'-sulfonsaurem Natrium (S. 188) mit konz. Salzsäure (FRANZEN, SCHMIDT, *J. pr.* [2] **96**, 17). — Liefert bei der Reduktion mit Zinnchlorür und verd. Salzsäure o-Phenetidin und Ammoniak (FR., SCH., *J. pr.* [2] **96**, 7, 21); Geschwindigkeit der Reduktion: FR., SCH. Gibt beim Kochen mit verd. Salzsäure o-Phenetidin, Phenetol, Äthylchlorid, Ammoniak, Stickstoff und andere

Produkte (Fr., Sch., *J. pr.* [2] **96**, 4, 19). — $C_8H_{12}ON_2+HCl$. Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 159—160°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Wasser. Wird durch Feuchtigkeit verharzt.

2 - Benzalhydrazino - phenetol, Benzaldehyd - [2 - äthoxy - phenylhydrazon] $C_{15}H_{16}ON_2 = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Man schüttelt das Acetat des 2-Äthoxy-phenylhydrazins mit Benzaldehyd in Wasser (Franzen, Schmidt, *J. pr.* [2] **96**, 17). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 98—99°. Leicht löslich in siedendem Alkohol.

Benzophenon - [2 - methoxy - phenylhydrazon] $C_{20}H_{18}ON_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C(C_6H_5)_2$. *B.* Beim Kochen von Benzophenon mit 2-Hydrazino-anisol in Alkohol in Gegenwart von wenig Essigsäure (Busch, Kunder, *B.* **49**, 333). — Prismen (aus Alkohol). F: 101°. Ziemlich leicht löslich in Benzol, Aceton und siedendem Alkohol. — Gibt eine gelbe unbeständige Nitrosoverbindung.

Acenaphthenchinon - mono - [2 - methoxy - phenylhydrazon] $C_{19}H_{14}O_2N_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C{<}^{\displaystyle C}_{\displaystyle OC}{>}C_{10}H_6$. *B.* Beim Erwärmen von Acenaphthenchinon mit dem Chlorostannat des 2-Methoxy-phenylhydrazins in Eisessig (Cruto, *G.* **45** II, 333). — Dunkelrote Prismen (aus Eisessig). F: 218°. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit intensiv blauer Farbe.

β-Isobutyryl-2-methoxy-phenylhydrazin $C_{11}H_{16}O_2N_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen von 2-Methoxy-phenylhydrazin mit Isobuttersäureanhydrid auf 130° (Wahl, *M.* **38**, 532). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 120°. — Liefert beim Erhitzen mit Kalk auf 180° 7-Methoxy-3.3-dimethyl-oxindol.

α.β-Dibenzoyl-2-äthoxy-phenylhydrazin $C_{22}H_{20}O_3N_2 = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot N(CO\cdot C_6H_5)\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von 2-Äthoxy-phenylhydrazin-hydrochlorid mit Benzoylchlorid in Benzol (Franzen, Schmidt, *J. pr.* [2] **96**, 18). — Krystalle. F: 158°. Leicht löslich in heißem Alkohol.

Brenztraubensäure-[2-äthoxy-phenylhydrazon] $C_{11}H_{14}O_3N_2 = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus 2-Äthoxy-phenylhydrazin-hydrochlorid und Brenztraubensäure in Wasser (Franzen, Schmidt, *J. pr.* [2] **96**, 18). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 138°. Ziemlich leicht löslich in siedendem Alkohol.

[2-Äthoxy-phenylhydrazono]-glutaconsäurediäthylester $C_{17}H_{22}O_5N_2 = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH:CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Umsetzen von diazotiertem o-Phenetidin mit 1 Mol Glutaconsäurediäthylester in alkoholisch-essigsaurer Lösung unter Kühlung (Henrich, *A.* **376**, 143). — Hellgelbe Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 85°. Sehr leicht löslich in Äther und Chloroform, ziemlich leicht in Benzol und Ligroin, leicht in Eisessig. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orange.

2-[β-Sulfo-hydrazino]-phenetol, N-[2-Äthoxy-phenyl]-hydrazin-N′-sulfonsäure $C_8H_{12}O_4N_2S = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot NH\cdot SO_3H$. *B.* Aus dem Natriumsalz der 1-Äthoxy-benzol-diazosulfonsäure-(2) durch Reduktion mit Zinkstaub und verd. Essigsäure (Franzen, Schmidt, *J. pr.* [2] **96**, 16). — $NaC_8H_{11}O_4N_2S$. Blättchen (aus Alkohol). F: 205° (Zers.). Ziemlich leicht löslich in siedendem Alkohol. Wird an der Luft gelb. Beim Behandeln mit wäßriger alkoholischer Salzsäure in der Wärme entsteht 2-Hydrazino-phenetol.

3-Hydrazino-phenol.

3 - Hydrazino - phenol - äthyläther, 3 - Hydrazino - phenetol, 3 - Äthoxy - phenylhydrazin $C_8H_{12}ON_2 = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot NH_2$. *B.* Man diazotiert m-Phenetidin mit Natriumnitrit in Salzsäure, läßt die Diazoniumchlorid-Lösung langsam unter starker Kühlung in eine Lösung von Zinnchlorür in konz. Salzsäure einfließen und behandelt das ausgeschiedene Chlorostannat mit Schwefelwasserstoff (Franzen, Schmidt, *J. pr.* [2] **96**, 23). — Gibt bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure m-Phenetidin und Ammoniak (Fr., Sch., *J. pr.* [2] **96**, 7, 24); Geschwindigkeit der Reduktion: Fr., Sch. — $C_8H_{12}ON_2+HCl$. Farblos. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Wird in feuchtem Zustand bald rötlich.

3 - Benzalhydrazino - phenetol, Benzaldehyd - [3 - äthoxy - phenylhydrazon] $C_{15}H_{16}ON_2 = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Man schüttelt 3-Äthoxy-phenylhydrazin-hydrochlorid mit Benzaldehyd in Natriumacetat-Lösung (Franzen, Schmidt, *J. pr.* [2] **96**, 23). — Fast farblose Nadeln (aus Alkohol). F: 80°. Sehr leicht löslich in siedendem Alkohol. — Wird an der Luft rasch rötlich.

4-Hydrazino-phenol.

4 - Hydrazino - phenol - methyläther, 4 - Hydrazino - anisol, 4 - Methoxy - phenylhydrazin $C_7H_{10}ON_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot NH_2$ *(S. 597)*. *B.* Man diazotiert p-Anisidin mit Natriumnitrit und Salzsäure, läßt die Diazoniumchlorid-Lösung langsam in eine kalte

Lösung von Zinnchlorür in rauchender Salzsäure einfließen und zersetzt das ausgeschiedene Chlorostannat mit Natronlauge (PADOA, SANTI, *R. A. L.* [5] **20** II, 198; P., *G.* **44** II, 542). — Tafeln (aus Äther). F: 66° (P., S.; P.). — Ist unbeständig (P., S.; P.). Beim Behandeln mit Salpetersäure (D: 1,48) in Äther-Chloroform-Lösung entsteht p-Anisoldiazoniumnitrat (CHARRIER, *G.* **45** I, 522). — Nitrat. Nadeln. F: 95—96° (Zers.) (CH., *G.* **45** I, 528). Wird an der Luft rot und schließlich violett.

4-Hydrazino-phenol-äthyläther, 4-Hydrazino-phenetol, 4-Äthoxy-phenylhydrazin $C_8H_{12}ON_2 = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot NH_2$ *(S. 597)*. Reinigung über das Hydrochlorid: FRANZEN, SCHMIDT, *J. pr.* [2] **96**, 9. — Gibt bei der Reduktion mit Zinnchlorür und verd. Salzsäure p-Phenetidin und Ammoniak; Geschwindigkeit der Reduktion: F., SCH. Liefert mit Salpetersäure (D: 1,48) in Äther-Chloroform-Lösung p-Phenetoldiazoniumnitrat (CHARRIER, *G.* **45** I, 522). Beim Kochen mit verd. Salzsäure erhält man p-Phenetidin, Phenetol, Äthylchlorid, Ammoniak und Stickstoff (F., SCH.). — $C_8H_{12}ON_2 + HCl$. F: 165° (Zers.) (F., SCH.). — Nitrat. Blättchen. F: 107—108° (Zers.) (CH., *G.* **45** I, 528). Wird im Licht und an der Luft rosa (CH.).

4'-Methoxy-4-methyl-hydrazobenzol $C_{14}H_{16}ON_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 4'-Methoxy-4-methyl-azobenzol (Syst. No. 2112) mit Zinkstaub und wäßrig-alkoholischem Ammoniak (WIELAND, *B.* **48**, 1108). — Nadeln. F: 95°. Löslich in Eisessig mit gelber Farbe. — Ist sehr lichtempfindlich. Wird an der Luft gelb. Beim Erhitzen mit absol. Alkohol auf 144° erhält man p-Toluidin, p-Anisidin und 4'-Methoxy-4-methyl-azobenzol.

N.N'-Diphenyl-N.N'-bis-[4-methoxy-phenyl]-hydrazin, N.N'-Bis-[4-methoxy-phenyl]-hydrazobenzol $C_{26}H_{24}O_2N_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot N(C_6H_5)\cdot N(C_6H_5)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Bei der Oxydation von 4-Methoxy-diphenylamin mit Kaliumpermanganat in Aceton bei 5° (WIELAND, SÜSSER, *A.* **392**, 173). — Nadeln (aus Benzol). F: 130°. Leicht löslich in Chloroform, ziemlich schwer in kaltem Benzol und Aceton, schwer in Äther, Alkohol, Eisessig und Gasolin. — Zeigt bei der Einw. von Kathodenstrahlen grüne Farbe und blaue Fluorescenz (W., *A.* **381**, 216). Zersetzt sich beim Erwärmen in Benzol-Lösung (W., S.). Gibt beim Erwärmen mit Eisessig 4-Methoxy-diphenylamin und 9.10-Diphenyl-2.6-dimethoxy-9.10-dihydro-phenazin (Syst. No. 3537) (W., S.). Liefert bei der Einw. von Chlorwasserstoff in Benzol-Äther-Aceton 4-Methoxy-diphenylamin, 4'-Chlor-4-methoxy-diphenylamin und 9.10-Bis-[4-chlor-phenyl]-2.6-dimethoxy-9.10-dihydro-phenazin (Syst. No. 3537) (W., S.). — Löslich in konz. Schwefelsäure mit dunkelblauer Farbe.

Tetrakis-[4-methoxy-phenyl]-hydrazin $C_{28}H_{28}O_4N_2 = (CH_3\cdot O\cdot C_6H_4)_2N\cdot N(C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)_2$. *B.* Bei der Oxydation von 4.4'-Dimethoxy-diphenylamin mit Bleidioxyd in Äther (WIELAND, LECHER, *B.* **45**, 2602). — Farblose Prismen (aus Benzol + Gasolin). F: 90,5° (W., L.). Schwer löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Äther, leicht mit gelbgrüner Farbe in Benzol, Chloroform und Aceton, löslich mit roter Farbe in Nitrobenzol (W., L.). Kolorimetrisches Verhalten der Lösung in Benzol: W., MÜLLER, *A.* **401**, 234. — Die hellgrüne Lösung in Benzol wird beim Erwärmen tiefgrün unter Dissoziation in Bis-[4-methoxy-phenyl]-stickstoff; hellt sich beim Abkühlen wieder auf. Zersetzt sich beim Aufbewahren sowie in Lösung, besonders rasch im Licht; bei der Selbstzersetzung in Lösung sowie bei der Einw. von Säuren erhält man 4.4'-Dimethoxy-diphenylamin und 9.10-Bis-[4-methoxy-phenyl]-2.6-dimethoxy-9.10-dihydro-phenazin (Syst. No. 3537) (W., L.). Reagiert in Benzol-Lösung bei gewöhnlicher Temperatur unter Luftausschluß mit Stickoxyd unter Bildung von Bis-[4-methoxy-phenyl]-nitrosamin, mit Triphenylmethyl unter Bildung von α-[Bis-(4-methoxy-phenyl)-amino]-triphenylmethan (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 153) (W., L.).

4-Benzalhydrazino-anisol, Benzaldehyd-[4-methoxy-phenylhydrazon] $C_{14}H_{14}ON_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-Hydrazino-anisol und Benzaldehyd in verd. Essigsäure (PADOA, SANTI, *R. A. L.* [5] **20** II, 198; P., *G.* **44** II, 543). — Gelbliche Nädelchen (aus Alkohol). F: 123°. — Wird im Sonnenlicht rosa und hellt sich im Dunkeln sowie beim Erhitzen auf 105—110° wieder auf.

4-Benzalhydrazino-phenetol, Benzaldehyd-[4-äthoxy-phenylhydrazon] $C_{15}H_{16}ON_2 = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus dem Hydrochlorid des 4-Hydrazino-phenetols und Benzaldehyd in Natriumacetat-Lösung (FRANZEN, SCHMIDT, *J. pr.* [2] **96**, 9). — Rosenrote Nädelchen (aus Alkohol). F: 124—125°. Leicht löslich in siedendem Alkohol.

p-Toluylaldehyd-[4-methoxy-phenylhydrazon] $C_{15}H_{16}ON_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Hydrazino-anisol und p-Toluylaldehyd in verd. Essigsäure (PADOA, SANTI, *R. A. L.* [5] **20** II, 200; P., *G.* **44** II, 544). — Gelbe Schuppen (aus Alkohol). F: 131°.

4-Isopropyl-benzaldehyd-[4-methoxy-phenylhydrazon], Cuminol-[4-methoxy-phenylhydrazon] $C_{17}H_{20}ON_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus 4-Hydrazino-anisol und Cuminol in verd. Essigsäure (PADOA, SANTI, *R. A. L.* [5] **20** II, 199; P.,

G. **44** II, 544). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 99°. — Wird im Sonnenlicht rosa und hellt sich im Dunkeln wieder auf. Zersetzt sich beim Aufbewahren.

Zimtaldehyd-[4-methoxy-phenylhydrazon] $C_{16}H_{16}ON_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N:CH \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-Hydrazino-anisol und Zimtaldehyd in verd. Essigsäure (PADOA, SANTI, *R. A. L.* [5] **20** II, 199; P., *G.* **44** II, 543). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 126,5°. — Wird im Sonnenlicht braun und hellt sich im Dunkeln sowie beim Erhitzen auf ca. 70° wieder auf. Zersetzt sich beim Aufbewahren.

Saurer Schwefligsäureester des 2.2 - Dioxy - 1 - [4 - oxy - phenylhydrazono]-1.2-dihydro-naphthalins $C_{16}H_{14}O_5N_2S$, s. Formel I. *B.* Das Natriumsalz entsteht beim Behandeln von Phenol-⟨4 azo 1⟩-naphthol-(2) oder Phenol-⟨4 azo 1⟩-naphthylamin-(2) mit wäßrig-alkoholischer $NaHSO_3$-Lösung (WOROSHZOW, Ж. **47**, 1725; *C.* **1916** II, 260; *A. ch.* [9] **7**, 99). — $NaC_{16}H_{13}O_5N_2S$. Orangerote Kryställchen. Liefert beim Kochen mit Natriumacetat-Lösung Phenol-⟨4 azo 1⟩-naphthol-(2).

I. HO·⟨ ⟩·NH·N: ... HO O·SO₂H

II. HO·⟨ ⟩·NH·N: ... O·SO₂H OH

Saurer Schwefligsäureester des 4.4 - Dioxy - 1 - [4 - oxy - phenylhydrazono]-1.4-dihydro-naphthalins $C_{16}H_{14}O_5N_2S$, s. Formel II. *B.* Das Natriumsalz entsteht beim Behandeln von Phenol-⟨4 azo 4⟩-naphthol-(1) oder Phenol-⟨4 azo 4⟩-naphthylamin-(1) mit wäßrig-alkoholischer $NaHSO_3$-Lösung (WOROSHZOW, Ж. **47**, 1723; *C.* **1916** II, 260; *A. ch.* [9] **7**, 97). — $NaC_{16}H_{13}O_5N_2S$. Gelbe Krystalle. Liefert beim Erhitzen mit Natriumacetat-Lösung Phenol-⟨4 azo 4⟩-naphthol-(1).

Acenaphthenchinon-mono-[4-methoxy-phenylhydrazon] $C_{19}H_{14}O_2N_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N:C\langle \rangle C_{10}H_6$ (OC). Granatrote Nädelchen (aus Eisessig). F: 157° (CRUTO, *G.* **45** II, 334). Ziemlich schwer löslich in Alkohol, Äther und Ligroin. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelbbrauner Farbe und blauer Fluorescenz.

Acenaphthenchinon-mono-[4-äthoxy-phenylhydrazon] $C_{20}H_{16}O_2N_2 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N:C\langle \rangle C_{10}H_6$ (OC). Rote Nädelchen. F: 151° (CRUTO, *G.* **45** II, 334). Sehr leicht löslich in Eisessig, schwer in Alkohol und Äther. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe und blauer Fluorescenz.

Salicylaldehyd-[4-methoxy-phenylhydrazon] $C_{14}H_{14}O_2N_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Aus 4-Hydrazino-anisol und Salicylaldehyd in essigsaurer Lösung (PADOA, SANTI, *R. A. L.* [5] **20** II, 200; P., *G.* **44** II, 545). — Gelbgrüne Nadeln (aus Alkohol). F: 132°.

Anisaldehyd-[4-methoxy-phenylhydrazon] $C_{15}H_{16}O_2N_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Hydrazino-anisol und Anisaldehyd in verd. Essigsäure (PADOA, SANTI, *R. A. L.* [5] **20** II, 199; P., *G.* **44** II, 543). — Gelbe Schuppen (aus Alkohol). F: 126°. — Zersetzt sich beim Aufbewahren.

Vanillin-[4-methoxy-phenylhydrazon] $C_{15}H_{16}O_3N_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_3(OH) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Hydrazino-anisol und Vanillin in verd. Essigsäure (PADOA, SANTI, *R. A. L.* [5] **20** II, 200; P., *G.* **44** II, 544). — Gelbliche Prismen (aus Alkohol). F: 125° bis 126°. — Wird im Sonnenlicht rosa und hellt sich beim Erhitzen auf 90—100° wieder auf. Zersetzt sich beim Aufbewahren.

β-Isobutyryl-4-methoxy-phenylhydrazin $C_{11}H_{16}O_2N_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen von 4-Methoxy-phenylhydrazin mit Isobuttersäure oder besser mit Isobuttersäureanhydrid auf 130° (WAHL, *M.* **38**, 526). — Krystalle (aus Ligroin oder verd. Alkohol). F: 142°. — Liefert beim Erhitzen mit Kalk auf 180° 5-Methoxy-3.3-dimethyl-oxindol.

α.β-Dibenzoyl-4-äthoxy-phenylhydrazin $C_{22}H_{20}O_3N_2 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von 4-Äthoxy-phenylhydrazin-hydrochlorid mit Benzoylchlorid in Benzol (FRANZEN, SCHMIDT, *J. pr.* [2] **96**, 10). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 146°. Leicht löslich in siedendem Alkohol.

Brenztraubensäure-[4-äthoxy-phenylhydrazon] $C_{11}H_{14}O_3N_2 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N:C(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Aus 4-Äthoxy-phenylhydrazin-hydrochlorid und Brenztraubensäure in Wasser (FRANZEN, SCHMIDT, *J. pr.* [2] **96**, 10). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 118°. Sehr leicht löslich in Alkohol.

4.4′-Bis-methylmercapto-hydrazobenzol $C_{14}H_{16}N_2S_2 = CH_3 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot CH_3$. *B.* Bei der Reduktion von Methyl-[4-nitro-phenyl]-sulfid oder 4.4′-Bis-methylmercapto-azobenzol mit Zinkstaub in wäßrig-alkoholischer Natronlauge (BRAND, WIRSING, *B.* **45**, 1765). — Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 104°. Sehr leicht löslich in Benzol, schwer in Petroläther. — Wird in alkoh. Lösung durch Luft zu 4.4′-Bis-methylmercapto-azobenzol oxydiert. Liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure Methyl-[4-amino-phenyl]-sulfid.

4.4′-Bis-äthylmercapto-hydrazobenzol $C_{16}H_{20}N_2S_2 = C_2H_5 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Reduktion von Äthyl-[4-nitro-phenyl]-sulfid mit Zinkstaub und wäßrig-alkoholischer Natronlauge (BRAND, WIRSING, *B.* **46**, 824). — Fast farblose Krystalle (aus Benzol und Petroläther). F: 76°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Petroläther, unlöslich in Wasser. — Wird in alkoholisch-alkalischer Lösung durch Luft zu 4.4′-Bis-äthylmercapto-azobenzol oxydiert. Liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure Äthyl-[4-amino-phenyl]-sulfid.

2. Hydrazinoderivate der Monooxy-Verbindungen C_7H_8O.

1. *Hydrazinoderivate des 2-Oxy-toluols* $C_7H_8O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot OH$.

2-Methoxy-benzylhydrazin $C_8H_{12}ON_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot NH_2$. *B.* Beim Erhitzen von 2-Methoxy-benzaldehyd-[2-methoxy-benzylhydrazon] mit verd. Salzsäure (CURTIUS, *J. pr.* [2] **85**, 417). — Flüssigkeit. Kp_{14}: 145—149°. — $C_8H_{12}ON_2 + HCl$. Nadeln (aus Alkohol). F: 123—124°. Sehr leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol, unlöslich in Äther.

N.N′-Bis-[2-oxy-benzyl]-hydrazin $C_{14}H_{16}O_2N_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Beim Kochen von 2.2′-Dioxy-benzaldazin mit Natriumamalgam und Alkohol (CURTIUS, *J. pr.* [2] **85**, 394). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 117°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform, schwer in Äther, unlöslich in Wasser und Ligroin. — $C_{14}H_{16}O_2N_2 + 2HCl$. Nadeln (aus Alkohol). F: 143°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

N.N′-Bis-[2-methoxy-benzyl]-hydrazin $C_{16}H_{20}O_2N_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 20 g 2.2′-Dimethoxy-benzaldazin mit 440 g $2^1/_2$%igem Natriumamalgam in Alkohol (CURTIUS, *J. pr.* [2] **85**, 414). — Das Hydrochlorid gibt mit salpetriger Säure N-Nitroso-N′-[2-methoxy-benzal]-N-[2-methoxy-benzyl]-hydrazin, mit Benzoylchlorid und Kalilauge oder Benzoesäureanhydrid in Alkohol + Äther 2-Methoxy-benzaldehyd-[benzoyl-(2-methoxy-benzyl)-hydrazon]. — $C_{16}H_{20}O_2N_2 + HCl$. Nadeln (aus Alkohol). F: 154°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol in der Wärme, sehr schwer in Ligroin und Benzol, unlöslich in Äther.

2-Methoxy-benzaldehyd-[2-oxy-benzylhydrazon] $C_{15}H_{16}O_2N_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot N{:}CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* In geringer Menge neben 2-Methoxy-benzaldehyd-[2-methoxy-benzylhydrazon] beim Kochen von 20 g 2.2′-Dimethoxy-benzaldazin mit 210 g $2^1/_2$%igem Natriumamalgam in 300 cm³ Alkohol + 75 cm³ Wasser (CURTIUS, *J. pr.* [2] **85**, 421). — Krystallpulver. F: 153—157°. Unlöslich in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln. — Gibt mit salpetriger Säure eine unlösliche Nitrosoverbindung vom Schmelzpunkt 148° (Zers.).

2-Methoxy-benzaldehyd-[2-methoxy-benzylhydrazon] $C_{16}H_{18}O_2N_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot N{:}CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 40 g 2.2′-Dimethoxy-benzaldazin mit 420 g $2^1/_2$%igem Natriumamalgam in 400 cm³ Alkohol (CURTIUS, *J. pr.* [2] **85**, 412). — Nadeln (aus Alkohol). F: 76°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Ligroin, etwas schwerer in Äther, unlöslich in Wasser. — Verschmiert beim Aufbewahren.

2-Methoxy-benzaldehyd-[acetyl-(2-methoxy-benzyl)-hydrazon] $C_{18}H_{20}O_3N_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot N{:}CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus der vorangehenden Verbindung und Acetanhydrid in warmem Alkohol (CURTIUS, *J. pr.* [2] **85**, 413). — Prismen (aus Alkohol). F: 101°. Leicht löslich in Alkohol, Ligroin und Benzol, schwerer in Äther, unlöslich in Wasser.

N.N′-Diacetyl-N.N′-bis-[2-oxy-benzyl]-hydrazin $C_{18}H_{20}O_4N_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Aus N.N′-Bis-[2-oxy-benzyl]-hydrazin und 2 Mol Acetanhydrid auf dem Wasserbad (CURTIUS, *J. pr.* [2] **85**, 396). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 178—179°. Löslich in Natronlauge.

N.N′-Diacetyl-N.N′-bis-[2-methoxy-benzyl]-hydrazin $C_{20}H_{24}O_4N_2 = [CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N(CO \cdot CH_3)-]_2$. *B.* Aus N.N′-Bis-[2-methoxy-benzyl]-hydrazin und Acetanhydrid in Äther (CURTIUS, *J. pr.* [2] **85**, 415). — Krystallkörner (aus Alkohol). F: 133—134°. Leicht löslich in Alkohol, Ligroin und Benzol, schwer in Äther, unlöslich in Wasser.

N.N′-Diacetyl-N.N′-bis-[2-acetoxy-benzyl]-hydrazin $C_{22}H_{24}O_6N_2 = [CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N(CO \cdot CH_3)-]_2$. *B.* Aus N.N′-Bis-[2-oxy-benzyl]-hydrazin und 4 Mol Acetanhydrid auf dem Wasserbad (CURTIUS, *J. pr.* [2] **85**, 396). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 107°. Unlöslich in Natronlauge.

2-Methoxy-benzaldehyd-[benzoyl-(2-methoxy-benzyl)-hydrazon] $C_{22}H_{20}O_3N_2$ = $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot N(CO\cdot C_6H_5)\cdot N{:}CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Methoxy-benzaldehyd-[2-methoxy-benzylhydrazon] und Benzoylchlorid in heißem Alkohol (CURTIUS, *J. pr.* [2] **85**, 414). Aus N.N'-Bis-[2-methoxy-benzyl]-hydrazin durch Erwärmen mit Benzoylchlorid in Kalilauge oder mit Benzoesäureanhydrid in Alkohol-Äther (C., *J. pr.* [2] **85**, 416). — Prismen (aus Alkohol). F: 170°. Schwer löslich in Alkohol und Ligroin, fast unlöslich in Äther.

2-[2-Methoxy-benzyl]-semicarbazid $C_9H_{13}O_2N_3$ = $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot N(NH_2)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus 2-Methoxy-benzylhydrazin-hydrochlorid und Kaliumcyanat in wäßr. Lösung (CURTIUS, *J. pr.* [2] **85**, 419). — Krystalle (aus Alkohol). F: 214—215°.

1-[2-Oxy-benzyl]-semicarbazid $C_8H_{11}O_2N_3$ = $HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Bei der Reduktion von Salicylaldehyd-semicarbazon mit Natriumamalgam in 70%igem Alkohol bei 60° (RUPE, OESTREICHER, *B.* **45**, 36). — Prismen (aus Wasser oder Alkohol). F: 128°. Leicht löslich in Alkohol und heißem Wasser, schwer in Äther, Benzol und Benzin. Löslich in Säuren in der Wärme und in Alkalien.

1-[2-Oxy-benzyl]-1-formyl-semicarbazid $C_9H_{11}O_3N_3$ = $HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot N(CHO)\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Erwärmen der vorangehenden Verbindung in alkoh. Lösung mit Ameisensäure (D: 1,22) auf dem Wasserbad (RUPE, OESTREICHER, *B.* **45**, 37). — Prismen (aus Alkohol). F: 183—184°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Pyridin. Leicht löslich in Natronlauge. — Gibt beim Kochen mit verd. Natronlauge 1-[2-Oxy-benzyl]-3-oxy-1.2.4-triazol.

1-[2-Oxy-benzyl]-1-acetyl-semicarbazid $C_{10}H_{13}O_3N_3$ = $HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus 1-[2-Oxy-benzyl]-semicarbazid und Essigsäureanhydrid in der Wärme (RUPE, OESTREICHER, *B.* **45**, 37). — Nadeln. F: 204°. Unlöslich in Äther, Benzol, Benzin und Aceton. Leicht löslich in verd. Natronlauge. — Gibt beim Kochen mit verd. Natronlauge 1-[2-Oxy-benzyl]-3-oxy-5-methyl-1.2.4-triazol.

Brenztraubensäure-[2-methoxy-benzylhydrazon] $C_{11}H_{14}O_3N_2$ = $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot NH\cdot N{:}C(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus 2-Methoxy-benzylhydrazin-hydrochlorid und Brenztraubensäure in wäßr. Lösung (CURTIUS, *J. pr.* [2] **85**, 418). — Prismen (aus Alkohol). F: 107,5°.

N-Nitroso-N-[2-methoxy-benzyl]-hydrazin $C_8H_{11}O_2N_3$ = $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot N(NO)\cdot NH_2$. *B.* Beim Behandeln von 2-Methoxy-benzylhydrazin-hydrochlorid mit Natriumnitrit und Essigsäure bei 0° (CURTIUS, *J. pr.* [2] **85**, 419). — Nädelchen (aus Wasser). F: 65°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser und Ligroin.

N-Nitroso-N'-salicylal-N-[2-oxy-benzyl]-hydrazin, Salicylaldehyd-[nitroso-(2-oxy-benzyl)-hydrazon] $C_{14}H_{13}O_3N_3$ = $HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot N(NO)\cdot N{:}CH\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Beim Kochen von N.N'-Dinitroso-N.N'-bis-[2-oxy-benzyl]-hydrazin mit Alkohol (CURTIUS, *J. pr.* [2] **85**, 397). — Bronzegelbe Nadeln. F: 145°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in heißem Alkohol. — Einw. von Salzsäure: C.

N-Nitroso-N'-[2-methoxy-benzal]-N-[2-methoxy-benzyl]-hydrazin, 2-Methoxy-benzaldehyd-[nitroso-(2-methoxy-benzyl)-hydrazon] $C_{16}H_{17}O_3N_3$ = $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot N(NO)\cdot N{:}CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von salzsaurem N.N'-Bis-[2-methoxy-benzyl]-hydrazin mit Natriumnitrit und verd. Essigsäure (CURTIUS, *J. pr.* [2] **85**, 416). Bei Einw. von Natriumnitrit und verd. Salzsäure auf eine alkoh. Lösung von 2-Methoxy-benzaldehyd-[2-methoxy-benzylhydrazon] (C., *J. pr.* [2] **85**, 414). Durch Kondensation von N-Nitroso-N-[2-methoxy-benzyl]-hydrazin mit 2-Methoxy-benzaldehyd (C., *J. pr.* [2] **85**, 419). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 91°. Leicht löslich in Alkohol, Ligroin, Äther und Benzol, unlöslich in Wasser.

N.N'-Dinitroso-N.N'-bis-[2-oxy-benzyl]-hydrazin $C_{14}H_{14}O_4N_4$ = $HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot N(NO)\cdot N(NO)\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Beim Behandeln von N.N'-Bis-[2-oxy-benzyl]-hydrazin mit Natriumnitrit in verd. Essigsäure (CURTIUS, *J. pr.* [2] **85**, 397). — Gelbbraune Krystalle. F: 90° (Zers.). — Gibt beim Kochen mit Alkohol N-Nitroso-N'-salicylal-N-[2-oxy-benzyl]-hydrazin.

2. *Hydrazinoderivate des 3-Oxy-toluols* C_7H_8O = $CH_3\cdot C_6H_4\cdot OH$.

3-Methoxy-benzylhydrazin $C_8H_{12}ON_2$ = $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot NH\cdot NH_2$. *B.* Beim Erhitzen von 3-Methoxy-benzaldehyd-[3-methoxy-benzylhydrazon] mit verd. Salzsäure (CURTIUS, *J. pr.* [2] **85**, 428, 430). — Öl. Kp_{19}: 158—160°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol. — Spaltet leicht Stickstoff ab. — $C_8H_{12}ON_2 + HCl$. Nädelchen oder Tafeln (aus Alkohol). F: 123°. Sehr leicht löslich in Wasser und heißem Alkohol. Wird an der Luft gelb.

N.N'-Bis-[3-oxy-benzyl]-hydrazin $C_{14}H_{16}O_2N_2$ = $HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot NH\cdot NH\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Beim Erwärmen von 30 g 3.3'-Dioxy-benzaldazin mit 400 g 4%igem Natriumamalgam in verd. Alkohol auf 60—70° (CURTIUS, *J. pr.* [2] **85**, 399). — Hellgelbe Nädelchen

(aus Alkohol). F: 183°. Unlöslich in Wasser, Äther, Ligroin, Benzol und Chloroform, löslich in heißem Alkohol, fast unlöslich in kaltem Alkohol. — Gibt beim Kochen mit Quecksilberoxyd in Alkohol 3-Oxy-benzaldehyd. — $C_{14}H_{16}O_2N_2 + 2HCl$. Krystalle. F: 154°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

N.N'-Bis-[3-methoxy-benzyl]-hydrazin $C_{16}H_{20}O_2N_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 10 g 3.3'-Dimethoxy-benzaldazin mit 280 g 2%igem Natriumamalgam in Alkohol (CURTIUS, *J. pr.* [2] **85**, 425). — Gelbliches Öl. — Das Hydrochlorid liefert beim Behandeln mit 2 Mol Natriumnitrit und verd. Salzsäure eine äußerst unbeständige Verbindung, die unter Abspaltung von Stickoxyden in N-Nitroso-N'-[3-methoxy-benzal]-N-[3-methoxy-benzyl]-hydrazin übergeht, und eine in Nadeln krystallisierende Verbindung vom Schmelzpunkt 164°, die beim Auflösen in heißer Salzsäure 3-Methoxy-benzaldehyd abspaltet. — $C_{16}H_{20}O_2N_2 + HCl$. Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 115°. Löslich in Alkohol, Chloroform und heißem Benzol, schwer löslich in Wasser. Wird durch heißes Wasser zersetzt.

3-Methoxy-benzaldehyd-[3-methoxy-benzylhydrazon] $C_{16}H_{18}O_2N_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 20 g 3.3'-Dimethoxy-benzaldazin mit 250 g 2%igem Natriumamalgam in Alkohol (CURTIUS, *J. pr.* [2] **85**, 428). Bei der Kondensation von salzsaurem 3-Methoxy-benzylhydrazin mit 3-Methoxy-benzaldehyd (C.). — Wurde nicht rein dargestellt. Braungelbes Öl. — Gibt in Alkohol-Äther-Lösung mit konz. Natriumnitrit-Lösung N-Nitroso-N'-[3-methoxy-benzal]-N-[3-methoxy-benzyl]-hydrazin.

N.N'-Diacetyl-N.N'-bis-[3-oxy-benzyl]-hydrazin $C_{18}H_{20}O_4N_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Beim Erwärmen von N.N'-Bis-[3-oxy-benzyl]-hydrazin mit 2 Mol Essigsäureanhydrid (CURTIUS, *J. pr.* [2] **85**, 401). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 209°. Löslich in Natronlauge.

N.N'-Diacetyl-N.N'-bis-[3-acetoxy-benzyl]-hydrazin $C_{22}H_{24}O_6N_2 = [CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N(CO \cdot CH_3)-]_2$. *B.* Aus N.N'-Bis-[3-oxy-benzyl]-hydrazin und überschüssigem Acetanhydrid auf dem Wasserbad (CURTIUS, *J. pr.* [2] **85**, 401). — Krystalle (aus Alkohol). F: 132°. Leicht löslich in Alkohol. Unlöslich in Natronlauge.

N.N'-Dibenzoyl-N-[3-methoxy-benzyl]-hydrazin $C_{22}H_{20}O_3N_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Schütteln von 3-Methoxy-benzylhydrazin-hydrochlorid mit Benzoylchlorid und Natronlauge (CURTIUS, *J. pr.* [2] **85**, 431). — Nadeln (aus Alkohol). F: 128°. Leicht löslich in Äther und heißem Alkohol, schwer in Wasser.

Brenztraubensäure-[3-methoxy-benzylhydrazon] $C_{11}H_{14}O_3N_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot N:C(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Aus salzsaurem 3-Methoxy-benzylhydrazin und Brenztraubensäure in wäßr. Lösung (CURTIUS, *J. pr.* [2] **85**, 431). — Nadeln oder Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 99°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser.

N-Nitroso-N-[3-methoxy-benzyl]-hydrazin $C_8H_{11}O_2N_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N(NO) \cdot NH_2$. *B.* Beim Behandeln von salzsaurem 3-Methoxy-benzylhydrazin mit Natriumnitrit in verd. Essigsäure (CURTIUS, *J. pr.* [2] **85**, 432). — Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). F: 45° bis 47°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform, schwer in Ligroin und Wasser.

N-Nitroso-N'-[3-oxy-benzal]-N-[3-oxy-benzyl]-hydrazin, 3-Oxy-benzaldehyd-[nitroso-(3-oxy-benzyl)-hydrazon] $C_{14}H_{13}O_3N_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N(NO) \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Man behandelt N.N'-Bis-[3-oxy-benzyl]-hydrazin mit Natriumnitrit in verd. Essigsäure bei 0° und erwärmt das entstandene Dinitrosohydrazin mit wenig Alkohol (CURTIUS, *J. pr.* [2] **85**, 402). — Nadeln (aus Wasser). F: 112—114° (Zers.).

N-Nitroso-N'-[3-methoxy-benzal]-N-[3-methoxy-benzyl]-hydrazin, 3-Methoxy-benzaldehyd-[nitroso-(3-methoxy-benzyl)-hydrazon] $C_{16}H_{17}O_3N_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N(NO) \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Durch Behandeln von salzsaurem N.N'-Bis-[3-methoxy-benzyl]-hydrazin mit 2 Mol Natriumnitrit und verd. Salzsäure (CURTIUS, *J. pr.* [2] **85**, 426). Bei der Kondensation von N-Nitroso-N-[3-methoxy-benzyl]-hydrazin mit 3-Methoxy-benzaldehyd in Alkohol + wenig verd. Schwefelsäure (C., *J. pr.* [2] **85**, 432). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol oder Ligroin). F: 80° (Zers.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Ligroin in der Kälte, leicht in Äther und Benzol.

3. *Hydrazinoderivate des 4-Oxy-toluols* $C_7H_8O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot OH$.

5-Nitro-3-hydrazino-4-oxy-toluol, 5-Nitro-6-oxy-3-methyl-phenylhydrazin $C_7H_9O_3N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man diazotiert 5-Nitro-3-amino-4-oxy-toluol (*Hptw. Bd. XIII, S. 605*) und reduziert das entstandene Diazoniumsalz mit Natriumsulfit und Salzsäure (LEONHARDT & Co., D. R. P. 258017; *C.* **1913** I, 1375; *Frdl.* **11.** 399). — Überführung in nachchromierbare Wollfarbstoffe: L. & Co.

CH_3; O_2N; $NH \cdot NH_2$; OH

4-Methoxy-benzylhydrazin, Anisylhydrazin $C_8H_{12}ON_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot NH_2$. *B.* Beim Erwärmen von Anisaldehyd-[4-methoxy-benzylhydrazon] mit Salzsäure (CURTIUS, *J. pr.* [2] **85**, 442). — Sehr zersetzliches Öl; spaltet beim Destillieren unter vermindertem Druck Stickstoff ab. — $C_8H_{12}ON_2 + HCl$. Nadeln (aus Alkohol). F: 195—196° (C., *J. pr.* [2] **85**, 444). Leicht löslich in Wasser.

N.N'-Bis-[4-methoxy-benzyl]-hydrazin, N.N'-Dianisyl-hydrazin $C_{16}H_{20}O_2N_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 20,1 g Anisaldazin mit 450 g 2,3%igem Natriumamalgam in Alkohol (CURTIUS, *J. pr.* [2] **85**, 448). — Blättchen (aus Alkohol). F: gegen 71°. Schwer löslich in heißem Wasser, löst sich in ca. 25 Tln. warmem Äther. — Gibt mit N_2O_3 in Äther das salpetrigsaure Salz und N-Nitroso-N'-anisal-N-[4-methoxy-benzyl]-hydrazin. — $C_{16}H_{20}O_2N_2 + HCl$. Blätter (aus Wasser). F: 236—237° (Zers.). Löslich in ca. 33 Tln. siedendem Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Äther. — $C_{16}H_{20}O_2N_2 + HNO_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 92° (Zers.). Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol.

Anisaldehyd-[4-methoxy-benzylhydrazon] $C_{16}H_{18}O_2N_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 20,1 g Anisaldazin mit 225 g 2,3%igem Natriumamalgam in Alkohol (CURTIUS, *J. pr.* [2] **85**, 438). — Blättchen (aus Alkohol). F: ca. 139°. Leicht löslich in Chloroform und Benzol, schwerer in Äther, schwer in Ligroin, löslich in ca. 35 Tln. siedendem absolutem Alkohol. — Pikrat $C_{16}H_{18}O_2N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: gegen 90° (C., *J. pr.* [2] **85**, 441). Zersetzt sich zwischen 130—140° und verkohlt bei 180°.

Anisaldehyd-[acetyl-(4-methoxy-benzyl)-hydrazon] $C_{18}H_{20}O_3N_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen der vorangehenden Verbindung mit Acetanhydrid (CURTIUS, *J. pr.* [2] **85**, 440). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 87°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Äther.

N.N'-Diacetyl-N.N'-bis-[4-methoxy-benzyl]-hydrazin $C_{20}H_{24}O_4N_2 = [CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N(CO \cdot CH_3)-]_2$. *B.* Beim Erwärmen von N.N'-Bis-[4-methoxy-benzyl]-hydrazin mit Acetanhydrid auf dem Wasserbad (CURTIUS, *J. pr.* [2] **85**, 452). — Täfelchen (aus verd. Alkohol). F: 113°. Leicht löslich in Äther und Alkohol, ziemlich schwer in Ligroin, unlöslich in Wasser.

Anisaldehyd-[benzoyl-(4-methoxy-benzyl)-hydrazon] $C_{23}H_{22}O_3N_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von Anisaldehyd-[4-methoxy-benzylhydrazon] mit Benzoylchlorid auf dem Wasserbad (CURTIUS, *J. pr.* [2] **85**, 441). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 111—112°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Äther.

N.N'-Dibenzoyl-N-[4-methoxy-benzyl]-hydrazin $C_{22}H_{20}O_3N_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Schütteln von salzsaurem 4-Methoxy-benzylhydrazin mit Benzoylchlorid und Natronlauge (CURTIUS, *J. pr.* [2] **85**, 445). — Prismen (aus Alkohol). F: 149°.

Brenztraubensäure-[4-methoxy-benzylhydrazon] $C_{11}H_{14}O_3N_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot N:C(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Aus 4-Methoxy-benzylhydrazin-hydrochlorid und Brenztraubensäure in wäßr. Lösung (CURTIUS, *J. pr.* [2] **85**, 444). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 123—124°.

N-Nitroso-N-[4-methoxy-benzyl]-hydrazin $C_8H_{11}O_2N_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N(NO) \cdot NH_2$. *B.* Beim Behandeln von salzsaurem 4-Methoxy-benzylhydrazin mit Natriumnitrit und verd. Essigsäure bei 0° (CURTIUS, *J. pr.* [2] **85**, 445). — Tafeln (aus Alkohol). F: 91°. Sehr leicht löslich in Chloroform und Aceton, schwerer in kaltem Alkohol und Äther, schwer in Wasser. — Die wäßr. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine tiefviolette Färbung.

N-Nitroso-N'-anisal-N-[4-methoxy-benzyl]-hydrazin, Anisaldehyd-[nitroso-(4-methoxy-benzyl)-hydrazon] $C_{16}H_{17}O_3N_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N(NO) \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von N.N'-Bis-[4-methoxy-benzyl]-hydrazin-nitrit in äther. Suspension mit N_2O_3 (CURTIUS, *J. pr.* [2] **85**, 451). Bei Einw. von Natriumnitrit und verd. Salzsäure oder von N_2O_3 in äther. Lösung auf Anisaldehyd-[4-methoxy-benzylhydrazon] (C., *J. pr.* [2] **85**, 439). Durch Kondensation von N-Nitroso-N-[4-methoxy-benzyl]-hydrazin mit Anisaldehyd in verd. Alkohol bei Gegenwart von Schwefelsäure (C., *J. pr.* [2] **85**, 446). — Gelbliche Blättchen (aus Alkohol). F: 106° (Zers.).

3. Hydrazinoderivate der Monooxy-Verbindungen $C_8H_{10}O$.

1. *Hydrazinoderivate des 4-Oxy-1-äthyl-benzols* $C_8H_{10}O = C_2H_5 \cdot C_6H_4 \cdot OH$.

3-Phenylhydrazino-4-benzoyloxy-1-äthyl-benzol, 6-Benzoyloxy-3-äthyl-hydrazobenzol $C_{21}H_{20}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei vorsichtiger Reduktion von 6-Benzoyloxy-3-äthyl-azobenzol mit Zinkstaub in Alkohol + Essigsäure (v. AUWERS, MICHAELIS, *B.* **47**, 1301). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 154—156°. Ziemlich schwer löslich in kaltem

[Formel: Benzolring mit $O \cdot CO \cdot C_6H_5$, $\cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5$ und C_2H_5]

Alkohol und Ligroin, leicht in Benzol und Eisessig. Unlöslich in Alkali. — Liefert bei weiterer Reduktion mit Zinkstaub in Alkohol + Essigsäure auf dem Wasserbad Benzanilid, Anilin und 3-Benzamino-4-oxy-1-äthyl-benzol.

3-[β-Acetyl-β-phenyl-hydrazino]-4-oxy-1-äthyl-benzol $C_{16}H_{18}O_2N_2 = C_2H_5 \cdot C_6H_3(OH) \cdot NH \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 6-Oxy-3-äthyl-azobenzol durch Kochen mit Acetanhydrid und nachfolgende Reduktion mit Natriumamalgam in Alkohol + Essigsäure (v. AUWERS, MICHAELIS, *B.* **47**, 1301). — Nädelchen (aus verd. Methanol). F: 105—107°. Leicht löslich in verd. Natronlauge. — Wird durch Luft rasch oxydiert. Gibt beim Kochen mit Zinkstaub und Salmiaklösung Acetanilid.

3-[β-Acetyl-β-(4-äthyl-phenyl)-hydrazino]-4-oxy-1-äthyl-benzol $C_{18}H_{22}O_2N_2 = C_2H_5 \cdot C_6H_3(OH) \cdot NH \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 6-Oxy-3.4'-diäthyl-azobenzol durch Acetylierung und nachfolgende Reduktion mit Natriumamalgam in Alkohol + Essigsäure (v. AUWERS, MICHAELIS, *B.* **47**, 1302). — Nadeln (aus verd. Methanol). F: 94—96°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. Leicht löslich in verd. Alkalien.

2. ***Hydrazinoderivat des 3-Oxy-1.2-dimethyl-benzols*** $C_8H_{10}O = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot OH$.

4-Benzoyloxy-2.3-dimethyl-hydrazobenzol $C_{21}H_{20}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von 4-Benzoyloxy-2.3-dimethyl-azobenzol mit Zinkstaub in Eisessig + Essigester (v. AUWERS, MICHAELIS, *B.* **47**, 1294). — Nadeln (aus Alkohol). F: 151° bis 153°. Leicht löslich in heißem Eisessig und Alkohol, schwer in Ligroin und Petroläther.

$H_3C\ CH_3$
$C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot \langle\ \rangle \cdot NH \cdot NH \cdot \langle\ \rangle$

3. ***Hydrazinoderivat des 5-Oxy-1.3-dimethyl-benzols*** $C_8H_{10}O = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot OH$.

4-Benzoyloxy-2.6-dimethyl-hydrazobenzol $C_{21}H_{20}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von 4-Benzoyloxy-2.6-dimethyl-azobenzol mit Zinkstaub in Alkohol + Eisessig (v. AUWERS, MICHAELIS, *B.* **47**, 1292). — Mikroskopische Nadeln (aus verd. Methanol). F: 126—128°. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Petroläther, leicht in anderen Lösungsmitteln.

CH_3
$C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot \langle\ \rangle \cdot NH \cdot NH \cdot \langle\ \rangle$
CH_3

4. ***Hydrazinoderivat des 2-Oxy-1.4-dimethyl-benzols*** $C_8H_{10}O = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot OH$.

4-Benzoyloxy-2.5-dimethyl-hydrazobenzol $C_{21}H_{20}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von 4-Benzoyloxy-2.5-dimethyl-azobenzol mit Zinkstaub in Alkohol + Eisessig (v. AUWERS, MICHAELIS, *B.* **47**, 1290). — Krystalle (aus Alkohol). F: 122—123°. Leicht löslich in kaltem Eisessig, Benzol und heißem Alkohol, schwer in Benzin und Petroläther. Unlöslich in Alkalien.

CH_3
$C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot \langle\ \rangle \cdot NH \cdot NH \cdot \langle\ \rangle$
CH_3

b) Hydrazinoderivate der Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-8}O$.

Hydrazinoderivate des 1-Oxy-hydrindens $C_9H_{10}O = \begin{matrix} CH_2-CH_2 \\ C_6H_4 \cdot CH \cdot OH \end{matrix}$.

2-Hydrazino-1-oxy-hydrinden $C_9H_{12}ON_2 = H_2N \cdot NH \cdot C_9H_8 \cdot OH$.

a) ***d-2-Hydrazino-1-oxy-hydrinden*** $C_9H_{12}ON_2 = \begin{matrix} CH_2-CH \cdot NH \cdot NH_2 \\ C_6H_4 \cdot CH \cdot OH \end{matrix}$. *B.* Beim Behandeln der inakt. Form mit 1 Mol d-Weinsäure in Alkohol erhält man ein Gemisch der d-weinsauren Salze der rechtsdrehenden und der linksdrehenden Form; das Salz der rechtsdrehenden Form ist in verd. Alkohol etwas leichter löslich als das der linksdrehenden (PEACOCK, *Soc.* **103**, 675). — Salz der d-Weinsäure $C_9H_{12}ON_2 + C_4H_6O_6$. Nicht rein erhalten. F: 168—169°. $[\alpha]_{546}^{20}$: +27,2° (in Wasser; c = 1).

b) ***l-2-Hydrazino-1-oxy-hydrinden*** $C_9H_{12}ON_2 = \begin{matrix} CH_2-CH \cdot NH \cdot NH_2 \\ C_6H_4 \cdot CH \cdot OH \end{matrix}$. *B.* s. o. bei der d-Form. — Salz der Oxalsäure $C_9H_{12}ON_2 + C_2H_2O_4$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 178° (PEACOCK, *Soc.* **103**, 676). $[\alpha]_D^{20}$: —14,0° (in Wasser; c = 0,4). Rotationsdispersion in Wasser: P. — Salz der d-Weinsäure $C_9H_{12}ON_2 + C_4H_6O_6$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 195—196°. Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heißem Wasser. $[\alpha]_{546}^{20}$: —3,9° (in Wasser; c = 0,8). Rotationsdispersion in Wasser: P.

1-2-Semicarbazino-1-oxy-hydrinden $C_{10}H_{13}O_2N_3 = \begin{array}{l}CH_2—CH\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2\\ C_6H_4\cdot CH\cdot OH\end{array}$. *B.* Aus dem d-weinsauren Salz der vorangehenden Verbindung und Kaliumcyanat in warmer wäßriger Lösung (PEACOCK, *Soc.* **103**, 676). — Schuppen (aus Alkohol). F: 196°. $[\alpha]^{20}_{546}$: —14,7° (in Alkohol; c = 0,5).

c) ***dl-2-Hydrazino-1-oxy-hydrinden*** $C_9H_{12}ON_2 = \begin{array}{l}CH_2—CH\cdot NH\cdot NH_2\\ C_6H_4\cdot CH\cdot OH\end{array}$. *B.* Man erhitzt 2-Brom-1-oxy-hydrinden mit Hydrazinhydrat bis auf 140° (PEACOCK, *Soc.* **103**, 670). — Schuppen (aus Benzol). F: 87—88°. Unlöslich in Petroläther, sehr schwer löslich in kaltem Benzol, Chloroform und Äther, leicht in Wasser und Alkohol. — Zersetzt sich beim Aufbewahren. Das weinsaure Salz läßt sich durch Krystallisation aus verd. Alkohol in die optischen Antipoden spalten. — $2C_9H_{12}ON_2 + CaBr_2$. Schuppen (aus Alkohol). F: 255°. — $C_9H_{12}ON_2 + 2HCl$. Schuppen (aus Benzol + Alkohol). F: 165°. Leicht löslich in heißem Alkohol und Wasser, schwer in siedendem Benzol und Essigester. — $2C_9H_{12}ON_2 + H_2SO_4$. Tafeln (aus Wasser oder verd. Alkohol). F: 224° (Zers.). — Oxalat $C_9H_{12}ON_2 + C_2H_2O_4$. Nadeln (aus Alkohol). F: 173°. Leicht löslich in Wasser, schwer in organischen Lösungsmitteln außer Alkohol. — Rhodanid. Krystalle. F: 112° (P., *Soc.* **103**, 673). Wird beim Aufbewahren rosa.

dl-2-Benzalhydrazino-1-oxy-hydrinden $C_{16}H_{16}ON_2 = \begin{array}{l}CH_2—CH\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_5\\ C_6H_4\cdot CH\cdot OH\end{array}$. *B.* Aus dl-2-Hydrazino-1-oxy-hydrinden und Benzaldehyd in verd. Essigsäure (PEACOCK, *Soc.* **103**, 674). — Nadeln (aus Alkohol). F: 107°.

dl-2-Cinnamalhydrazino-1-oxy-hydrinden $C_{18}H_{18}ON_2 = \begin{array}{l}CH_2—CH\cdot NH\cdot N:CH\cdot CH:CH\cdot C_6H_5\\ C_6H_4\cdot CH\cdot OH\end{array}$. *B.* wie bei der vorangehenden Verbindung. — Gelbes Pulver (aus Alkohol + Petroläther). F: 124° (PEACOCK, *Soc.* **103**, 674). — Ist unbeständig.

dl-2-Salicylalhydrazino-1-oxy-hydrinden $C_{16}H_{16}O_2N_2 = \begin{array}{l}CH_2—CH\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot OH\\ C_6H_4\cdot CH\cdot OH\end{array}$. *B.* wie bei der vorangehenden Verbindung. — Gelbe Schuppen (aus Alkohol). F: 213° (PEACOCK, *Soc.* **103**, 674).

dl-2-Anisalhydrazino-1-oxy-hydrinden $C_{17}H_{18}O_2N_2 = \begin{array}{l}CH_2—CH\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3\\ C_6H_4\cdot CH\cdot OH\end{array}$. *B.* wie bei der vorangehenden Verbindung. — Gelbe Schuppen (aus Benzol). F: 168° (PEACOCK, *Soc.* **103**, 673).

dl-2-Vanillalhydrazino-1-oxy-hydrinden $C_{17}H_{18}O_3N_2 = \begin{array}{l}CH_2—CH\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_3(OH)\cdot O\cdot CH_3\\ C_6H_4\cdot CH\cdot OH\end{array}$. *B.* wie bei der vorangehenden Verbindung. — Gelbe Schuppen (aus Methanol + Benzol). F: 161° (PEACOCK, *Soc.* **103**, 674).

dl-2-[β-Benzoyl-hydrazino]-1-oxy-hydrinden $C_{16}H_{16}O_2N_2 = \begin{array}{l}CH_2—CH\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5\\ C_6H_4\cdot CH\cdot OH\end{array}$. *B.* Beim Behandeln von salzsaurem dl-2-Hydrazino-1-oxy-hydrinden mit Benzoylchlorid und Alkali (PEACOCK, *Soc.* **103**, 672). — Krystallwarzen (aus Alkohol + Aceton). F: 196°.

dl-2-Semicarbazino-1-oxy-hydrinden $C_{10}H_{13}O_2N_3 = \begin{array}{l}CH_2—CH\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2\\ C_6H_4\cdot CH\cdot OH\end{array}$. *B.* Aus salzsaurem dl-2-Hydrazino-1-oxy-hydrinden und Kaliumcyanat in wäßr. Lösung (PEACOCK, *Soc.* **103**, 673). — Schuppen (aus Alkohol). F: 195°. Löslich in heißem Alkohol und Benzol, sonst schwer löslich. Schwer löslich in verd. Säuren. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure gibt nach 2-stündigem Aufbewahren beim Verdünnen mit Wasser eine gelbe, grün fluorescierende Lösung.

c) Hydrazinoderivate der Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-12}O$.

4-[β-Acetyl-hydrazino]-1-methylmercapto-naphthalin, N′-Acetyl-N-[4-methylmercapto-naphthyl-(1)]-hydrazin $C_{13}H_{14}ON_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man kocht das Bariumsalz der nachfolgenden Verbindung mit Aceton und verd. Salzsäure und erhitzt das ölige Reaktionsprodukt mit Essigsäureanhydrid und

[Formel: Naphthalinring mit $NH\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$ oben und $S\cdot CH_3$ unten]

Natriumacetat (ZINCKE, SCHÜTZ, *B.* **45**, 644). — Fast farblose Blätter (aus Alkohol). F: 216°. Ziemlich leicht löslich in Eisessig und Alkohol in der Wärme, schwer in Benzol, Chloroform, Äther und Benzin.

4-[β-Sulfo-hydrazino]-1-methylmercapto-naphthalin, N-[4-Methylmercapto-naphthyl-(1)]-hydrazin-N'-sulfonsäure $C_{11}H_{12}O_3N_2S_2 = CH_3\cdot S\cdot C_{10}H_6\cdot NH\cdot NH\cdot SO_3H$. *B.* Das Kaliumsalz erhält man, wenn man das Kaliumsalz der 1-Methylmercapto-naphthalin-diazosulfonsäure-(4) (Syst. No. 2119) mit Zinkstaub und verd. Essigsäure reduziert und die Reaktionslösung mit heiß gesättigter Kaliumchlorid-Lösung versetzt (ZINCKE, SCHÜTZ, *B.* **45**, 642). — Beim Behandeln des Kaliumsalzes mit konz. Salzsäure entsteht Methyl-[4-amino-naphthyl-(1)]-sulfid. Das Bariumsalz liefert beim Erhitzen mit Aceton und verd. Salzsäure ein Öl, das beim Kochen mit Acetanhydrid und Natriumacetat die vorangehende Verbindung gibt. — $KC_{11}H_{11}O_3N_2S_2$. Nadeln. Zersetzt sich bei 199—200°. Leicht löslich in heißem Wasser. Wird beim Aufbewahren gelbbraun. — $Ba(C_{11}H_{11}O_3N_2S_2)_2$. Nadeln. Sehr schwer löslich in Wasser.

2. Hydrazinoderivate der Dioxy-Verbindungen.

N.6.6'-Trinitro-3.4.3'.4'-tetramethoxy-hydrazobenzol (?) $C_{16}H_{17}O_{10}N_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Nitrieren von 3.4.3'.4'-Tetramethoxy-azobenzol mit Salpetersäure (D: 1,52) in Eisessig (ROBINSON, ROBINSON, *Soc.* **107**, 1758). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 228°. Schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln. — Gibt bei der Reduktion mit Zink und alkoh. Salzsäure 4.5-Diamino-veratrol. — Die olivgrüne Lösung in warmer konzentrierter Schwefelsäure wird schnell blau.

$CH_3\cdot O\cdot C_6H_2(NO_2)(O\cdot CH_3)\cdot NH\cdot N(NO_2)\cdot C_6H_2(NO_2)(O\cdot CH_3)\cdot O\cdot CH_3$ (?)

D. Oxo-hydrazine.

1. Hydrazinoderivate der Monooxo-Verbindungen.

a) Hydrazinoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-2}O$.

1. Hydrazinoderivat des 1-Methyl-cyclohexanons-(3) $C_7H_{12}O = H_2C<\frac{CH_2\cdot CH_2}{CO\cdot CH_2}>CH\cdot CH_3$.

1(?)-Semicarbazino-1-methyl-cyclohexanon-(3)-semicarbazon $C_9H_{18}O_2N_6 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N:C_6H_8(CH_3)\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus 1 Mol 1-Methyl-cyclohexen-(1)-on-(3) und 2 Mol Semicarbazidhydrochlorid bei Gegenwart von Natriumacetat in verd. Alkohol (MAZUREWITSCH, Ж. **45**, 1932; *C.* **1914** I, 1653). — Gelbe Krystalle. Zersetzt sich bei 174° bis 179°. Sehr schwer löslich in organischen Lösungsmitteln.

2. Hydrazinoderivat des 1.3-Dimethyl-cyclohexanons-(5) $C_8H_{14}O = H_2C<\frac{CH(CH_3)\cdot CH_2}{CO\text{———}CH_2}>CH\cdot CH_3$.

1(?)-Semicarbazino-1.3-dimethyl-cyclohexanon-(5)-semicarbazon $C_{10}H_{20}O_2N_6 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N:C_6H_7(CH_3)_2\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus 1.3-Dimethyl-cyclohexen-(3)-on-(5) und 2 Mol Semicarbazidhydrochlorid bei Gegenwart von Natriumacetat in verd. Alkohol (MAZUREWITSCH, Ж. **45**, 1932; *C.* **1914** I, 1653). — Krystalle. Zersetzt sich bei 182—185°. Sehr schwer löslich in organischen Lösungsmitteln. Löslich in konz. Salzsäure unter Zersetzung.

3. Hydrazinoderivat des 1-Methyl-3-äthyl-cyclohexanons-(5) $C_9H_{16}O = H_2C<\frac{CH(CH_3)\cdot CH_2}{CO\text{———}CH_2}>CH\cdot C_2H_5$.

1(?)-Semicarbazino-1-methyl-3-äthyl-cyclohexanon-(5)-semicarbazon $C_{11}H_{22}O_2N_6 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N:C_6H_7(CH_3)(C_2H_5)\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus 1-Methyl-3-äthyl-cyclohexen-(6)-on-(5) und 2 Mol Semicarbazidhydrochlorid bei Gegenwart von Natriumacetat in verd. Alkohol (MAZUREWITSCH, Ж. **45**, 1933; *C.* **1914** I, 1653). — Krystalle. Zersetzt sich bei 183—186°. Sehr schwer löslich in organischen Lösungsmitteln.

4. Hydrazinoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_{10}H_{18}O$.

1. ***Hydrazinoderivat des 1-Methyl-3-propyl-cyclohexanons-(5)*** $C_{10}H_{18}O = H_2C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(CH_3)\cdot CH_2}{CO\text{———}CH_2}{>}CH\cdot CH_2\cdot C_2H_5$.

1(?) - Semicarbazino - 1 - methyl - 3 - propyl - cyclohexanon - (5) - semicarbazon $C_{12}H_{24}O_2N_6 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N{:}C_6H_7(CH_3)(CH_2\cdot C_2H_5)\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus 1-Methyl-3-propyl-cyclohexen-(6)-on-(5) und 2 Mol Semicarbazidhydrochlorid bei Gegenwart von Natriumacetat in verd. Alkohol (MAZUREWITSCH, Ж. **45**, 1933; *C.* **1914** I, 1653). — Krystalle. Zersetzt sich bei 183—186°. Sehr schwer löslich in organischen Lösungsmitteln.

2. ***Hydrazinoderivat des 1 - Methyl - 3 - isopropyl - cyclohexanons - (5)*** $C_{10}H_{18}O = H_2C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(CH_3)\cdot CH_2}{CO\text{———}CH_2}{>}CH\cdot CH(CH_3)_2$.

1(?) - Semicarbazino - 1 - methyl - 3 - isopropyl - cyclohexanon - (5) - semicarbazon, 1(?) - Semicarbazino - m - menthanon - (5) - semicarbazon $C_{12}H_{24}O_2N_6 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N{:}C_6H_7(CH_3)(NH\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus 1-Methyl-3-isopropyl-cyclohexen-(6)-on-(5) und 2 Mol Semicarbazidhydrochlorid bei Gegenwart von Natriumacetat in verd. Alkohol (MAZUREWITSCH, Ж. **45**, 1934; *C.* **1914** I, 1653). — Krystalle. Zersetzt sich bei 186,5—190°. Sehr schwer löslich in organischen Lösungsmitteln.

5. Hydrazinoderivat des 1-Methyl-3-isobutyl-cyclohexanons-(5) $C_{11}H_{20}O = H_2C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(CH_3)\cdot CH_2}{CO\text{———}CH_2}{>}CH\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$.

1(?) - Semicarbazino - 1 - methyl - 3 - isobutyl - cyclohexanon - (5) - semicarbazon $C_{13}H_{26}O_2N_6 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N{:}C_6H_7(CH_3)(NH\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus 1-Methyl-3-isobutyl-cyclohexen-(6)-on-(5) und 2 Mol Semicarbazidhydrochlorid bei Gegenwart von Natriumacetat in verd. Alkohol (MAZUREWITSCH, Ж. **45**, 1935; *C.* **1914** I, 1653). — Nicht rein erhalten. Zersetzt sich bei 185—188°.

b) Hydrazinoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-8}O$.

ω - Phenylhydrazino - acetophenon - phenylhydrazon, Phenylhydrazon des N-Phenyl-N′-phenacyl-hydrazins $C_{20}H_{20}N_4 = C_6H_5\cdot C({:}N\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot NH\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 2-, 3- und 4-Phenacylamino-benzoesäure bei kurzem Kochen mit Phenylhydrazin in Eisessig (SCHOLTZ, *B.* **51**, 1651). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 147°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig. — Liefert beim Kochen mit Acetanhydrid eine Monoacetylverbindung vom Schmelzpunkt 201°.

c) Hydrazinoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-16}O$.

Semicarbazon des γ-Semicarbazino-α-oxo-α.γ-diphenyl-pentans, Phenyl-[β-semicarbazino-β-phenyl-butyl]-keton-semicarbazon $C_{19}H_{24}O_2N_6 = C_6H_5\cdot C({:}N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot C(C_2H_5)(C_6H_5)\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Phenyl-[β-äthoxy-β-phenyl-butyl]-keton durch Einw. von 2 Mol Semicarbazidhydrochlorid in Gegenwart von Kaliumacetat (REYNOLDS, *Am.* **44**, 326). — Nadeln (aus Alkohol). F: 161°.

2. Hydrazinoderivate der Dioxo-Verbindungen.

a) Hydrazinoderivate der Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-8}O_2$.

2 - [β.β - Diphenyl - hydrazino] - benzochinon - (1.4) - anil - (1) bezw. 4 - Oxy - benzochinon - (1.2) - anil - (1) - diphenylhydrazon - (2) $C_{24}H_{19}ON_3$, Formel I bezw. Formel II. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Schütteln einer äther. Lösung von Chinon-monoanil mit einer salzsauren Lösung von N.N-Diphenyl-hydrazin in der Kälte (WIELAND, WECKER, *B.* **43**, 3270). — Feurig braunrot. Löslich in Natronlauge mit violetter Farbe. — Gibt bei der Reduktion mit Zinnchlorür und wäßrig-alkoholischer Salzsäure Diphenylamin und 4-Oxy-2-amino-diphenylamin. — $C_{24}H_{19}ON_3 + HCl$. Krystallinische, metallglänzende Flocken. Löslich in Wasser mit blaustichig violetter Farbe.

I. $N\cdot C_6H_5$ / $\cdot NH\cdot N(C_6H_5)_2$ / O

II. $N\cdot C_6H_5$ / $:N\cdot N(C_6H_5)_2$ / OH

b) Hydrazinoderivate der Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-20}O_2$.

1-Hydrazino-anthrachinon, Anthrachinonyl-(1)-hydrazin $C_{14}H_{10}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1-Chlor-anthrachinon und Hydrazinhydrat in siedendem Pyridin (MÖHLAU, *B.* **45**, 2245). Aus dem Kaliumsalz der Anthrachinon-diazosulfonsäure-(1) (Syst. No. 2135) durch Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure und Hydrolyse der entstandenen N-Anthrachinonyl-(1)-hydrazin-N'-sulfonsäure mit heißer Salzsäure (M., *B.* **45**, 2235). — Dunkelbraune, bronzeglänzende Blättchen (aus Xylol). F: 210° (korr.; Zers.) (M.). Leicht löslich in Pyridin, Xylol und Toluol mit tiefroter Farbe, schwer in Alkohol (M.). — Reduziert ammoniakalische Silberlösung in der Wärme (M.). Kondensation mit Aldehyden der Anthrachinonreihe: BASF, D. R. P. 240520; *C.* **1911 II**, 1753; *Frdl.* **10**, 749. Beim Erhitzen von 1 Tl. Anthrachinonyl-(1)-hydrazin mit 1 Tl. Anilinhydrochlorid und überschüssigem Anilin auf 150° entsteht 3.4(CO)-Benzoylen-indazol (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 3573) (M.). — $C_{14}H_{10}O_2N_2 + HCl$. Goldgelbe Nadeln. Zersetzt sich beim Erhitzen (M.).

Benzaldehyd-[anthrachinonyl-(1)-hydrazon] $C_{21}H_{14}O_2N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Einw. von konz. Salzsäure auf eine alkoh. Lösung von Benzaldehyd und N-anthrachinonyl-(1)-hydrazin-N.N'-disulfonsaurem Kalium (MÖHLAU, *B.* **45**, 2237). — Dunkelbraunrot. F: 214°. Löslich in organischen Lösungsmitteln mit roter, in konz. Schwefelsäure mit tiefroter Farbe.

2-Nitro-benzaldehyd-[anthrachinonyl-(1)-hydrazon] $C_{21}H_{13}O_4N_3 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. Rotbraun. F: 268—270° (M., *B.* **45**, 2237). Löslich in organischen Lösungsmitteln und in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe.

3-Nitro-benzaldehyd-[anthrachinonyl-(1)-hydrazon] $C_{21}H_{13}O_4N_3 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. Braunrot. F: 285—287° (M., *B.* **45**, 2237). Löslich in organischen Lösungsmitteln und in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe.

4-Nitro-benzaldehyd-[anthrachinonyl-(1)-hydrazon] $C_{21}H_{13}O_4N_3 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. Rot. Schmilzt nicht bis 300° (M., *B.* **45**, 2237). Löslich in organischen Lösungsmitteln und in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe.

Zimtaldehyd-[anthrachinonyl-(1)-hydrazon] $C_{23}H_{16}O_2N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot NH\cdot N:CH\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$. Braunrot. F: 201—202° (M., *B.* **45**, 2237). Löslich in organischen Lösungsmitteln mit bläulichroter, in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe.

Salicylaldehyd-[anthrachinonyl-(1)-hydrazon] $C_{21}H_{14}O_3N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$. Dunkelviolett. F: 258—260° (M., *B.* **45**, 2237). Löslich in organischen Lösungsmitteln mit roter, in konz. Schwefelsäure mit rotvioletter Farbe.

4-Oxy-benzaldehyd-[anthrachinonyl-(1)-hydrazon] $C_{21}H_{14}O_3N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$. Dunkelviolett. F: 275—276° (M., *B.* **45**, 2237). Löslich in organischen Lösungsmitteln mit fuchsinroter, in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe.

Anisaldehyd-[anthrachinonyl-(1)-hydrazon] $C_{22}H_{16}O_3N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. Tiefviolett, bronzeglänzend. F: 232° (M., *B.* **45**, 2237). Löslich in organischen Lösungsmitteln mit tiefroter, in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe.

N.N'-Di-anthrachinonyl-(1)-hydrazin, 1.1'-Hydrazoanthrachinon $C_{28}H_{16}O_4N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot NH\cdot NH\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_4$. *B.* Entsteht in 2 Formen, die sich durch die Farbe ihrer Lösungen in konz. Schwefelsäure unterscheiden, bei der Reduktion der beiden 1.1'-Azoanthrachinone (Syst. No. 2135) mit $Na_2S_2O_4$ oder besser mit Phenylhydrazin; konz. Schwefelsäure löst das Präparat aus gelbem 1.1'-Azoanthrachinon mit gelber, das Präparat aus rotem 1.1'-Azoanthrachinon mit blauer Farbe (GATTERMANN, EBERT, *B.* **49**, 2120).

Benzaldehyd-[acetyl-anthrachinonyl-(1)-hydrazon] $C_{23}H_{16}O_3N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot N:CH\cdot C_6H_5$. Hellgelb. F: 234° (MÖHLAU, *B.* **45**, 2237). Löslich in organischen Lösungsmitteln mit gelber, in konz. Schwefelsäure mit tiefroter Farbe.

Acetessigsäureäthylester-[anthrachinonyl-(1)-hydrazon] $C_{20}H_{18}O_4N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot NH\cdot N:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von konz. Salzsäure auf eine Lösung von Acetessigester und N-anthrachinonyl-(1)-hydrazin-N.N'-disulfonsaurem Kalium in 50%igem Alkohol (MÖHLAU, *B.* **45**, 2238). — Rotbraune Blättchen (aus Toluol). F: 169,5° (korr.). Schwer löslich in Alkohol, leicht in Pyridin, Nitrobenzol und Chloroform mit roter Farbe. — Gibt mit Essigsäureanhydrid und konz. Schwefelsäure bei 30° 1-Acetyl-3.4(CO)-benzoylen-indazol (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 3573). — Bildet eine tiefrote Küpe. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rot.

α-[Anthrachinonyl-(1)-hydrazono]-acetessigsäureäthylester (α-Anthrachinonazo-acetessigsäureäthylester) $C_{20}H_{16}O_5N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot N:C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus Anthrachinon-diazoniumsulfat-(1) und Acetessigester bei Gegenwart von Natriumacetat in Wasser (BASF, D. R. P. 295025; *C.* **1916** II, 1096; *Frdl.* **13**, 562). — Gelb. Unlöslich in Wasser, Alkohol und fetten Ölen.

4-Dimethylamino-benzaldehyd-[anthrachinonyl-(1)-hydrazon] $C_{23}H_{19}O_2N_3 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$. Dunkelblau. F: 234—235° (MÖHLAU, *B.* **45**, 2237). Löslich in organischen Lösungsmitteln mit blauvioletter, in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe.

N-Anthrachinonyl-(1)-hydrazin-N.N′-disulfonsäure $C_{14}H_{10}O_8N_2S_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot N(SO_3H) \cdot NH \cdot SO_3H$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht beim Eintragen einer schwach schwefelsauren Lösung von Anthrachinon-diazoniumsulfat-(1) in Kaliumsulfitlösung und nachfolgenden Erwärmen (MÖHLAU, *B.* **45**, 2234). — $K_2C_{14}H_8O_8N_2S_2 + 2H_2O$. Rote Blättchen (aus 50%igem Alkohol). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. Reduziert ammoniakalische Silberlösung nicht. Gibt mit Benzaldehyd und konz. Salzsäure in Alkohol Benzaldehyd-anthrachinonyl-(1)-hydrazon.

5-Chlor-1-hydrazino-anthrachinon, 5-Chlor-anthrachinonyl-(1)-hydrazin $C_{14}H_9O_2N_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1.5-Dichlor-anthrachinon und Hydrazinhydrat in siedendem Pyridin (MÖHLAU, *B.* **45**, 2246). — Dunkelbraune Nadeln (aus Xylol). F: 227°. Leicht löslich in Pyridin und Nitrobenzol, schwer in Alkohol. — Liefert beim Erhitzen mit Hydrazinhydrat in Pyridin im Rohr auf 145° 1.5-Dihydrazino-anthrachinon. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit schmutzig roter Farbe. — Hydrochlorid. Gelbe Nadeln. Wird durch Wasser hydrolysiert.

2-Hydrazino-anthrachinon, Anthrachinonyl-(2)-hydrazin $C_{14}H_{10}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Chlor-anthrachinon und Hydrazinhydrat in Pyridin bei 170° im Rohr (MÖHLAU, *B.* **45**, 2246). Durch Einw. von heißer Salzsäure auf das Kaliumsalz der N-Anthrachinonyl-(2)-hydrazin-N.N′-disulfonsäure (S. 201) (M., *B.* **45**, 2241). — Orangegelbe Spieße (aus Pyridin). F: 229° (M.). Schwer löslich in Alkohol, Chloroform und Essigester, löslich in Toluol, leicht löslich in Pyridin; die Lösung in Toluol ist hellgelb, die übrigen Lösungen sind rot (M.). — Gibt beim Erhitzen mit Natronlauge und Alkohol Anthrachinon (M.). Kondensation mit Aldehyden der Anthrachinonreihe: BASF, D. R. P. 240520; *C.* **1911** II, 1753; *Frdl.* **10**, 749. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit leuchtend roter Farbe (M.). — $C_{14}H_{10}O_2N_2 + HCl$. Hellgelbe Spieße. F: 238—239° (Zers.) (M.).

Aceton-[anthrachinonyl-(2)-hydrazon] $C_{17}H_{14}O_2N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot N:C(CH_3)_2$. *B.* Aus Aceton und Anthrachinonyl-(2)-hydrazin in Alkohol oder Pyridin (MÖHLAU, *B.* **45**, 2242). — Ponceaurot. F: 228°. Löslich in organischen Lösungsmitteln mit gelber, in konz. Schwefelsäure mit ponceauroter Farbe.

Benzaldehyd-[anthrachinonyl-(2)-hydrazon] $C_{21}H_{14}O_2N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_5$. Dunkelrot. F: 286° (M., *B.* **45**, 2242). Löslich in organischen Lösungsmitteln mit orangeroter, in konz. Schwefelsäure mit fuchsinroter Farbe.

4-Nitro-benzaldehyd-[anthrachinonyl-(2)-hydrazon] $C_{21}H_{13}O_4N_3 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. Gelbrot. Schmilzt nicht bis 330° (M., *B.* **45**, 2242). Löslich in organischen Lösungsmitteln mit orangegelber, in konz. Schwefelsäure mit gelblichroter Farbe.

Zimtaldehyd-[anthrachinonyl-(2)-hydrazon] $C_{23}H_{16}O_2N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot N:CH \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$. Rotbraun. F: 259° (M., *B.* **45**, 2242). Löslich in organischen Lösungsmitteln mit gelboranger, in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe.

Benzophenon-[anthrachinonyl-(2)-hydrazon] $C_{27}H_{18}O_2N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot N:C(C_6H_5)_2$. Braunrot. F: 227° (M., *B.* **45**, 2242). Löslich in organischen Lösungsmitteln mit orangegelber, in konz. Schwefelsäure mit blauvioletter Farbe.

Dibenzalaceton-[anthrachinonyl-(2)-hydrazon] $C_{31}H_{22}O_2N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot N:C(CH:CH \cdot C_6H_5)_2$. Rotorange. F: 273° (M., *B.* **45**, 2242). Löslich in organischen Lösungsmitteln mit orangegelber, in konz. Schwefelsäure mit grünblauer Farbe.

Anthrachinon-aldehyd-(2)-[anthrachinonyl-(2)-hydrazon] $C_{29}H_{16}O_4N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_4$. *B.* Aus Anthrachinonyl-(2)-hydrazin und Anthrachinon-aldehyd-(2) in siedendem Naphthalin (BASF, D. R. P. 240520; *C.* **1911** II, 1753; *Frdl.* **10**, 749). Aus ω.ω-Dichlor-2-methyl-anthrachinon und Anthrachinonyl-(2)-hydrazin bei Gegenwart von Natriumacetat in siedendem Nitrobenzol (BASF, D. R. P. 241786; *C.* **1912** I, 179; *Frdl.* **10**, 750). — Ist ein roter Küpenfarbstoff. Löslich in konz. Schwefelsäure mit kirschroter Farbe.

1-Chlor-anthrachinon-aldehyd-(2)-[anthrachinonyl-(2)-hydrazon] $C_{29}H_{15}O_4N_2Cl = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_2Cl(CO)_2C_6H_4$. *B.* Aus Anthrachinonyl-(2)-hydrazin und 1-Chlor-anthrachinon-aldehyd-(2) in siedendem Naphthalin (BASF, D. R. P. 240520; *C.* **1911** II, 1753; *Frdl.* **10**, 749). — Rotes Pulver. Ist ein bordeauxroter Küpenfarbstoff. Löslich in konz. Schwefelsäure mit bläulichroter Farbe.

5-Nitro-anthrachinon-aldehyd-(2)-[anthrachinonyl-(2)-hydrazon] $C_{29}H_{15}O_6N_3 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot NO_2$. *B.* Aus Anthrachinonyl-(2)-hydrazin und 5-Nitro-anthrachinon-aldehyd-(2) in siedendem Naphthalin (BASF, D. R. P. 240520; *C.* **1911** II, 1753; *Frdl.* **10**, 749). — Ist ein bordeauxroter Küpenfarbstoff. Löslich in konz. Schwefelsäure mit karmoisinroter Farbe.

Salicylaldehyd-[anthrachinonyl-(2)-hydrazon] $C_{21}H_{14}O_3N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$. Dunkelrot. F: 334° (Möhlau, *B.* **45**, 2242). Löslich in organischen Lösungsmitteln mit gelber, in konz. Schwefelsäure mit rotvioletter Farbe.

4-Oxy-benzaldehyd-[anthrachinonyl-(2)-hydrazon] $C_{21}H_{14}O_3N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$. Dunkelviolett. Schmilzt nicht bis 295° (M., *B.* **45**, 2242). Löslich in organischen Lösungsmitteln mit gelbroter, in konz. Schwefelsäure mit rotvioletter Farbe.

Anisaldehyd-[anthrachinonyl-(2)-hydrazon] $C_{22}H_{16}O_3N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. Rotviolett. F: 280—284° (M., *B.* **45**, 2242). Löslich in organischen Lösungsmitteln mit bräunlichgelber, in konz. Schwefelsäure mit rotvioletter Farbe.

2.3-Dioxy-benzaldehyd-[anthrachinonyl-(2)-hydrazon] $C_{21}H_{14}O_4N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_3(OH)_2$. Tiefblau. F: ca. 310° (M., *B.* **45**, 2242). Löslich in organischen Lösungsmitteln mit orangeroter, in konz. Schwefelsäure mit violettroter Farbe.

Vanillin-[anthrachinonyl-(2)-hydrazon] $C_{22}H_{16}O_4N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_3(OH)\cdot O\cdot CH_3$. Gelbrot. F: 307—308° (M., *B.* **45**, 2242). Löslich in organischen Lösungsmitteln mit ponceauroter, in konz. Schwefelsäure mit rotvioletter Farbe.

4-Brom-1-oxy-anthrachinon-aldehyd-(2)-[anthrachinonyl-(2)-hydrazon] $C_{29}H_{15}O_5N_2Br = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6HBr(OH)(CO)_2C_6H_4$. *B.* Aus Anthrachinonyl-(2)-hydrazin und 4-Brom-1-oxy-anthrachinon-aldehyd-(2) (*Hptw. Bd. VIII, S. 479*) in siedendem Naphthalin (BASF, D. R. P. 240520; *C.* **1911** II, 1753; *Frdl.* **10**, 749). — Ist ein violetter Küpenfarbstoff. Löslich in konz. Schwefelsäure mit bläulichroter Farbe.

Acetessigsäureäthylester-[anthrachinonyl-(2)-hydrazon] $C_{20}H_{18}O_4N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot NH\cdot N:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Anthrachinonyl-(2)-hydrazin und Acetessigester in siedendem Amylalkohol (Möhlau, *B.* **45**, 2243). — Orangefarbene Nadeln (aus Alkohol). F: 178°. Leicht löslich in Aceton und Chloroform, schwerer in Alkohol, Eisessig und Benzol, schwer in Äther; die Lösungen sind gelb. — Gibt beim Kochen mit Essigsäureanhydrid 1-Anthrachinonyl-(2)-3-methyl-4-acetyl-pyrazolon-(5) (Syst. No. 3588) (M., *B.* **45**, 2244, 3596). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist ponceaurot.

4-Dimethylamino-benzaldehyd-[anthrachinonyl-(2)-hydrazon] $C_{23}H_{19}O_2N_3 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$. Dunkelviolett. F: ca. 280° (Möhlau, *B.* **45**, 2242). Löslich in Toluol mit orangegelber, in anderen organischen Lösungsmitteln mit bordeauxroter, in konz. Schwefelsäure mit carminroter Farbe.

N-Anthrachinonyl-(2)-hydrazin-N'-sulfonsäure $C_{14}H_{10}O_5N_2S = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot NH\cdot NH\cdot SO_3H$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht aus dem Kaliumsalz der N-Anthrachinonyl-(2)-hydrazin-N.N'-disulfonsäure bei längerem Kochen mit 40%igem Alkohol (Möhlau, *B.* **45**, 2241). — $KC_{14}H_9O_5N_2S$. Gelbe Nadeln. Löslich in konz. Schwefelsäure mit carminroter Farbe.

N-Anthrachinonyl-(2)-hydrazin-N.N'-disulfonsäure $C_{14}H_{10}O_8N_2S_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot N(SO_3H)\cdot NH\cdot SO_3H$. *B.* analog N-Anthrachinonyl-(1)-hydrazin-N.N'-disulfonsäure (S. 200) (Möhlau, *B.* **45**, 2240). — Das Kaliumsalz liefert bei der Einw. von heißer Salzsäure Anthrachinonyl-(2)-hydrazin. Beim Kochen des Kaliumsalzes mit 40%igem Alkohol erhält man N-anthrachinonyl-(2)-hydrazin-N'-sulfonsaures Kalium. — $K_2C_{14}H_8O_8N_2S_2 + aq$. Gelbe Blättchen (aus 50%igem Alkohol). Wird bei 110° wasserfrei und färbt sich dabei rot.

1.5-Dihydrazino-anthrachinon $C_{14}H_{12}O_2N_4$, Formel I (*S. 621*). *B.* Aus 1.5-Dichlor-anthrachinon oder 5-Chlor-1-hydrazino-anthrachinon und überschüssigem Hydrazinhydrat in Pyridin im Rohr bei 145° (Möhlau, *B.* **45**, 2246).

I. [Strukturformel: NH·NH₂ / CO / CO / H₂N·NH] II. [Strukturformel: N—NH / C / C / HN—N]

— Grünlich glänzende, rotbraune Nadeln (aus Pyridin). F: 258° (M.). Schwer löslich in Pyridin mit blauroter Farbe, leichter in Nitrobenzol mit gelbroter Farbe (M.). — Gibt beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure „Dipyrazolanthron" (Formel II) (Syst. No. 4028) (M.). Kondensation mit 1-Chlor-anthrachinon-aldehyd-(2): BASF, D. R. P. 240520; *C.*

1911 II, 1753; *Frdl.* 10, 749; mit m- und p-Oxy-benzaldehyd und mit 2.4-Dioxy-acetophenon: Höchster Farbw., D. R. P. 256761; *C.* 1913 I, 976; *Frdl.* 11, 584. Gibt beim Kochen mit Acetanhydrid hellrote Krystalle einer Acetylverbindung (M.). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist stumpf rotbraun und wird bei Zusatz von Borsäure blau, beim Erwärmen hellgelb mit blauer Fluorescenz (M.).

2.6 - Dihydrazino - anthrachinon $C_{14}H_{12}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2.6-Dichlor-anthrachinon und überschüssigem Hydrazinhydrat in Pyridin im Rohr bei 170° (MÖHLAU, *B.* 45, 2248). — Braunrote Nadeln. Schmilzt nicht bis 360°; schwer löslich in heißem Pyridin mit gelber Farbe (M.). — Kondensation mit m- und p-Oxy-benzaldehyd und mit 2.4-Dioxy-acetophenon: Höchster Farbw., D. R. P. 256761; *C.* 1913 I, 976; *Frdl.* 11, 584. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelborange (M.).

$H_2N \cdot NH \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot NH_2$

E. Oxy-oxo-hydrazine.

1. Hydrazinoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen mit 2 Sauerstoffatomen.

α-Semicarbazino-6-oxy-3-methyl-propiophenon-semicarbazon $C_{12}H_{18}O_3N_6$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. v. AUWERS, *B.* 50, 1597. — *B.* Aus 2.5-Dimethyl-cumaranon durch Einw. von 2—3 Mol Semicarbazid-hydrochlorid bei Gegenwart von Natriumacetat in verd. Alkohol bei 40—50° (v. AUWERS, *B.* 45, 991; 47, 3308; 50, 1597, 1610). — Krystallinisches Pulver. F: 227°. — Geht bei mehrstündiger Einw. von kalter Natronlauge und nachfolgendem Fällen mit Salzsäure in ein Hydrat $C_{12}H_{20}O_4N_6$ vom gleichen Schmelzpunkt über.

$H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot C_6H_3(OH)(CH_3)$

α-Semicarbazino-6-oxy-3-methyl-butyrophenon-semicarbazon (?) $C_{13}H_{20}O_3N_6$ = $HO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH(C_2H_5) \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$(?). Zur Konstitution vgl. v. AUWERS, *B.* 50, 1597. — *B.* Aus 5-Methyl-2-äthyl-cumaranon durch Einw. von salzsaurem Semicarbazid und Natriumacetat in verd. Alkohol bei 40—50° (v. AU., MÜLLER, *B.* 50, 1166; v. AU., *B.* 50, 1611). — Krystalle (aus Alkohol); schmilzt bei langsamem Erhitzen bei 225°, bei raschem Erhitzen bei 230° (v. AU.). Krystalle mit 1 H_2O (durch Fällung aus alkal. Lösung durch Säure); F: 160° (Zers.) (v. AU.). Die wasserfreie Verbindung ist sehr schwer löslich in Benzol und Ligroin (v. AU., M.). Die Lösung in konz. Salzsäure ist grünlichgelb, in der Wärme goldgelb; löst sich in Alkali mit schwach gelblicher Farbe (v. AU.). — Liefert bei der Einw. von heißer verdünnter Natronlauge 2-Oxy-5-methyl-2-äthyl-cumaranon (Syst. No. 2510) (v. AU., M.).

2. Hydrazinoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen mit 3 Sauerstoffatomen.

6-Phenylhydrazino-3-acetoxy-1.5-dimethyl-2.4-diacetyl-benzol, 4-Acetoxy-2.6-dimethyl-3.5-diacetyl-hydrazobenzol $C_{20}H_{22}O_4N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 4-Acetoxy-2.6-dimethyl-3.5-diacetyl-azobenzol mit Zinkstaub und Eisessig in Alkohol (v. AUWERS, BORSCHE, *B.* 48, 1713). — Nadeln (aus Alkohol). F: 175—176°. Leicht löslich in Benzol und Eisessig, schwer in Alkohol und Benzin. Unlöslich in Alkalien.

$C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot C_6(CH_3)_2(CO \cdot CH_3)_2(O \cdot CO \cdot CH_3)$

Phenylhydrazon des β-[α-Phenyl-hydrazino]-α-oxy-4-methoxy-β-phenyl-propiophenons, γ-[α-Phenyl-hydrazino]-β-oxy-α-phenylhydrazono-γ-phenyl-α-[4-methoxy-phenyl]-propan $C_{22}H_{24}O_2N_4 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CH(OH) \cdot CH(C_6H_5) \cdot N(NH_2) \cdot C_6H_5$. *B.* Aus α-Phenyl-α'-anisoyl-äthylenoxyd und Phenylhydrazin in Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur (JÖRLANDER, *B.* 49, 2793). — Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 166° (Zers.). Schwer löslich in Alkohol und Äther, leicht in Eisessig, Benzol und Aceton. — Liefert beim Kochen mit Eisessig oder bei der Einw. von Benzoylchlorid oder Essigsäureanhydrid 1.5-Diphenyl-3-[4-methoxy-phenyl]-pyrazol. Gibt mit 5—6 Atomen Brom in

Eisessig eine Verbindung $C_{22}H_{18}ON_2Br_2$ (s. u.). Bei der Einw. von Natriumnitrit und Essigsäure erhält man β-Phenylnitrosamino-α-oxy-4-methoxy-β-phenyl-propiophenon-phenylhydrazon (S. 102). Liefert mit Benzaldehyd in siedendem Alkohol das Benzalderivat (s. u.).

Verbindung $C_{22}H_{18}ON_2Br_2$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Nadeln (aus Alkohol und Benzol). F: 165—166° (JÖRLANDER, *B.* **49**, 2794). Schwer löslich in Alkohol, leicht in Benzol.

Phenylhydrazon des β-[β-Benzal-α-phenyl-hydrazino]-α-oxy-4-methoxy-β-phenyl-propiophenons $C_{35}H_{32}O_2N_4 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot C(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot CH(OH)\cdot CH(C_6H_5)\cdot N(C_6H_5)\cdot N:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus dem Phenylhydrazon des β-[α-Phenyl-hydrazino]-α-oxy-4-methoxy-β-phenyl-propiophenons (S. 202) und Benzaldehyd in siedendem Alkohol (JÖRLANDER, *B.* **49**, 2795). — Nadeln (aus Alkohol). F: 141°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, leicht in Benzol.

F. Hydrazino-carbonsäuren.

Hydrazinoderivate der Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-8}O_2$.

1. Hydrazinoderivate der Benzoesäure $C_7H_6O_2 = C_6H_5\cdot CO_2H$.

2-Hydrazino-benzoesäure.

2-Phenylhydrazino-benzoesäure, Hydrazobenzol-carbonsäure-(2) $C_{13}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ *(S. 625)*. Nadeln (aus Äther + Ligroin). F: 175—176° (Zers.) (HELLER, *B.* **49**, 2769). — Liefert bei der Einw. von Phosphoroxychlorid und Pyridin 2-Phenylindazolon (Syst. No. 3567) (FREUNDLER, *Bl.* [4] **9**, 738); 2-Phenyl-indazolon entsteht auch beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid (HE., *B.* **49**, 2769; vgl. v. AUWERS, HÜTTENES, *B.* **55**, 1120 Anm. 1; HE., *B.* **55**, 2680).

Saurer Schwefligsäureester des 2.2-Dioxy-1-[2-carboxy-phenylhydrazono]-1.2-dihydro-naphthalins $C_{17}H_{14}O_6N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Natriumsalz entsteht bei der Einw. von $NaHSO_3$-Lösung auf Benzoesäure-⟨2 azo 1⟩-naphthol-(2) und auf Benzoesäure-⟨2 azo 1⟩-naphthylamin-(2) (WOROSHZOW, Ж. **47**, 1715; *A. ch.* [9] **7**, 85, 87). — Bei der Einw. von Natronlauge auf das Natriumsalz entsteht Benzoesäure-⟨2 azo 1⟩-naphthol-(2). — $NaC_{17}H_{13}O_6N_2S$. Gelbe Krystalle. Schwer löslich in Wasser. — Kupfersalz und Bariumsalz bilden gelbe Krystalle, die sich namentlich in Berührung mit ihren Mutterlaugen leicht zersetzen.

N·NH·C6H4·CO2H
C
C(OH)·O·SO2H
CH
CH

Saurer Schwefligsäureester des 4.4-Dioxy-1-[2-carboxy-phenylhydrazono]-1.4-dihydro-naphthalins $C_{17}H_{14}O_6N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Natriumsalz entsteht bei der Einw. von $NaHSO_3$-Lösung auf Benzoesäure-⟨2 azo 4⟩-naphthol-(1) und auf Benzoesäure-⟨2 azo 4⟩-naphthylamin-(1) (WOROSHZOW, Ж. **47**, 1713; *A. ch.* [9] **7**, 83, 84). — Bei der Einw. von Natronlauge auf das Natriumsalz entsteht Benzoesäure-⟨2 azo 4⟩-naphthol-(1). — $NaC_{17}H_{13}O_6N_2S$. Gelbe Krystalle. Gibt mit Bariumchlorid und mit Kupfersulfat braune Niederschläge.

N·NH·C6H4·CO2H
C
CH
CH
C
HO O·SO2H

Hydrazobenzol-dicarbonsäure-(2.2'), o.o'-Hydrazobenzoesäure $C_{14}H_{12}O_4N_2 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ *(S. 626)*. Einw. von Acetanhydrid: HELLER, *B.* **49**, 541.

Verbindung $C_{16}H_{12}O_4N_2$. *B.* Neben anderen Produkten beim Erwärmen von o.o'-Hydrazobenzoesäure mit Acetanhydrid (HELLER, *B.* **49**, 543). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt gegen 197° und geht dabei in dimeres 2-[3-Oxy-indazyl-(2)]-benzoesäure-lacton (Syst. No. 4553) über. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Ligroin und Wasser. — Liefert mit Chromsäure o.o'-Azobenzoesäure.

Diamid, o.o'-Hydrazobenzamid $C_{14}H_{14}O_2N_4 = H_2N\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch Reduktion von Azobenzol-dicarbonsäure-(2.2')-diamid mit Zinkstaub und Eisessig (HELLER, *B.* **43**, 1914). — Nadeln (aus Essigester). F: 233° (unter Rotfärbung). Schwer löslich in Chloroform, Alkohol und Äther, leichter in Aceton und heißem Eisessig. — Geht bei längerem Erhitzen mit verd. Essigsäure oder bei der Einw. von Oxydationsmitteln wieder in Azobenzol-dicarbonsäure-(2.2')-diamid über. Gibt beim Erhitzen mit verd. Salzsäure ein hochschmelzendes, sehr schwer lösliches Produkt.

Acetessigsäureäthylester-[2-carboxy-phenylhydrazon] $C_{13}H_{16}O_4N_2 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N:C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Schütteln von Acetessigester mit einer warmen wäßrigen Lösung von 2-Hydrazino-benzoesäure-hydrochlorid (MICHAELIS, *A.* **373**, 150). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 125°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform. — Geht bei der Destillation unter vermindertem Druck oder bei längerem Erhitzen mit Eisessig in die bei 132° schmelzende Modifikation des 2-[5-Oxy-3-methyl-pyrazolyl-(1)]-benzoesäure-lactons (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 4550) über.

Benzoylessigsäureäthylester-[2-carboxy-phenylhydrazon] $C_{18}H_{18}O_4N_2 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N:C(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Benzoylessigsäureäthylester und 2-Hydrazino-benzoesäure auf dem Wasserbad (MICHAELIS, *A.* **373**, 178). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 166—167°. Leicht löslich in Äther, Alkohol und Chloroform. — Liefert beim Erhitzen für sich oder beim Kochen mit Eisessig 2-[5-Oxy-3-phenyl-pyrazolyl-(1)]-benzoesäure-lacton (Syst. No. 4554).

β-Oximino-α-[2-carboxy-phenylhydrazono]-buttersäureäthylester ([2-Carboxy-benzolazo]-acetessigsäure-äthylester-oxim) $C_{13}H_{15}O_5N_3 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N:C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_3$. *B.* Durch Umsetzung von β-Oxo-α-[2-carboxy-phenylhydrazono]-buttersäureäthylester *(Hptw., S. 626)* mit Hydroxylaminhydrochlorid und Natriumacetat in Alkohol (BÜLOW, HECKING, *B.* **44**, 248). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 207—208°. Löslich in Sodalösung mit gelber Farbe. — Gibt beim Kochen mit Eisessig 5-Oxo-4-[2-carboxy-phenylhydrazono]-3-methyl-isoxazolin (Syst. No. 4298).

β-Oxo-α-[2-carboxy-phenylhydrazono]-glutarsäurediäthylester ([2-Carboxy-benzolazo]-acetondicarbonsäurediäthylester) $C_{16}H_{18}O_7N_2 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N:C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von diazotierter Anthranilsäure auf Acetondicarbonsäurediäthylester in Gegenwart von Natriumacetat in wäßrig-alkoholischer Lösung (BÜLOW, GÖLLER, *B.* **44**, 2840). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 145—146°. Leicht löslich in Aceton und Eisessig, schwerer in Chloroform und Äther, schwer in Ligroin und Tetrachlorkohlenstoff.

5.5′-Dichlor-hydrazobenzol-dicarbonsäure-(2.2′) $C_{14}H_{10}O_4N_2Cl_2$ (Formel I). *B.* Durch Reduktion von 4-Chlor-2-nitro-benzoesäure mit Zinkstaub und Natronlauge (HELLER, *B.* **49**, 546). — Nadeln (aus Alkohol). Färbt sich gegen 250° dunkel, schmilzt unter Zersetzung bei 267°. Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol und Aceton, schwer in Benzol und Essigester. — Gibt beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbad 4-Chlor-2-[6-chlor-3-oxy-indazolyl-(2)]-benzoesäure-lacton (Formel II) (Syst. No. 4553).

3.3′-Dichlor-hydrazobenzol-dicarbonsäure-(2.2′)-diäthylester $C_{18}H_{18}O_4N_2Cl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 3.3′-Dichlor-azobenzol-dicarbonsäure-(2.2′)-diäthylester mit Wasserstoff bei Gegenwart von Palladium in Alkohol (REICH, MERKI, *Bl.* [4] **21**, 13). — Rhomboeder (aus verd. Alkohol). F: 87—88°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Eisessig und Ligroin. — Gibt mit Eisenchlorid in Alkohol 3.3′-Dichlor-azobenzol-dicarbonsäure-(2.2′)-diäthylester. Geht bei Einw. von wäßrig-alkoholischer Salzsäure in eine Verbindung $C_{14}H_6O_2N_2Cl_2$ [s. bei 3.3′-Dichlor-azobenzol-dicarbonsäure-(2.2′), Syst. No. 2139] über.

β-Oxo-α-[x-nitro-2-carboxy-phenylhydrazono]-buttersäureäthylester ([x-Nitro-2-carboxy-benzolazo]-acetessigsäureäthylester) $C_{13}H_{13}O_7N_3 = HO_2C \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot N:C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Nitrierung von β-Oxo-α-[2-carboxy-phenylhydrazono]-buttersäureäthylester *(Hptw., S. 626)* mit Salpeterschwefelsäure (BÜLOW, HECKING, *B.* **44**, 249). — Gelbe Nadeln (aus Essigsäure). F: 188—189°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Chloroform und Eisessig, schwerer in Benzol und Äther, sehr schwer in Schwefelkohlenstoff und Ligroin.

Oxim $C_{13}H_{14}O_7N_4 = HO_2C \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot N:C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 222° (BÜLOW, HECKING, *B.* **44**, 250).

3.5-Dinitro-2-phenylhydrazino-benzoesäuremethylester, 4.6-Dinitro-hydrazobenzol-carbonsäure-(2)-methylester $C_{14}H_{12}O_6N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Chlor-3.5-dinitro-benzoesäuremethylester und Phenylhydrazin in Alkohol bei kurzem Aufkochen (KENNER, *Soc.* **105**, 2735). — Orangefarbene Krystalle (aus Alkohol). F: 144—145°. — Geht beim Kochen mit Alkohol in 2-Phenyl-5.7-dinitro-indazolon über.

N.N'-Diphenyl-4.6.4'.6'-tetranitro-hydrazobenzol-dicarbonsäure-(2.2')-dimethylester $C_{28}H_{20}O_{12}N_6 = CH_3 \cdot O_2C \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot N(C_6H_5) \cdot N(C_6H_5) \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Chlor-3.5-dinitro-benzoesäuremethylester und Hydrazobenzol in siedendem Alkohol (Kenner, *Soc.* **105**, 2736). — Ziegelrote Krystalle (aus Nitrobenzol). Schmilzt oberhalb 340°. Unlöslich in organischen Lösungsmitteln außer Nitrobenzol und Epichlorhydrin. Unlöslich in Alkalien. — Einw. von Phosphoroxychlorid bei 170—180°: K., *Soc.* **105**, 2738.

3-Hydrazino-benzoesäure.

3-Hydrazino-benzoesäure $C_7H_8O_2N_2 = H_2N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ *(S. 628)*. Geschwindigkeit der Reduktion mit Zinnchlorür und 3n-Salzsäure bei 100°: Franzen, *J. pr.* [2] **97**, 80. Liefert mit Acetessigester bei 110° 1-[3-Carboxy-phenyl]-3-methyl-pyrazolon-(5) (Michaelis, Horn, *A.* **373**, 216).

Methyläthylketon-[3-carboxy-phenylhydrazon] $C_{11}H_{14}O_2N_2 = C_2H_5 \cdot C(CH_3){:}N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Aus Methyläthylketon und 3-Hydrazino-benzoesäure in siedendem Alkohol (Willstätter, Schuppli, Mayer, *A.* **418**, 127). — Tafeln. F: 143°. Sehr leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Benzol, schwer in Äther.

Methyl-n-hexyl-keton-[3-carboxy-phenylhydrazon] $C_{15}H_{22}O_2N_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot C(CH_3){:}N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. — $NH_4C_{15}H_{21}O_2N_2$. Blättchen (aus Alkohol). F: 151° (W., Sch., M., *A.* **418**, 127). Ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol.

Methyl-n-nonyl-keton-[3-carboxy-phenylhydrazon] $C_{18}H_{28}O_2N_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_8 \cdot C(CH_3){:}N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. Kugelige Krystallaggregate. F: 93° (W., Sch., M., *A.* **418**, 128). Sehr leicht löslich in Alkohol und Benzol, sehr schwer in Petroläther. — $NH_4C_{18}H_{27}O_2N_2$. Blättchen. F: 146—147° (Zers.). Sehr leicht löslich in heißem, sehr schwer in kaltem Wasser und Alkohol.

Methyl-n-heptadecyl-keton-[3-carboxy-phenylhydrazon] $C_{26}H_{44}O_2N_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_{16} \cdot C(CH_3){:}N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. Krystallaggregate. F: 83—84° (Zers.) (W., Sch., M., *A.* **418**, 128). Sehr leicht löslich in heißem Alkohol, sehr schwer in Äther. — Ammoniumsalz. Blättchen (aus Alkohol). F: 136° (Zers.). Sehr schwer löslich in Wasser.

d-Carvon-[3-carboxy-phenylhydrazon] $C_{17}H_{20}O_2N_2 = CH_2{:}C(CH_3) \cdot C_6H_6(CH_3){:}N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. Tafeln (aus Benzol). F: 158° (W., Sch., M., *A.* **418**, 128). Leicht löslich in Alkohol und Äther sowie in heißem Benzol.

Saurer Schwefligsäureester des 2.2-Dioxy-1-[3-carboxy-phenylhydrazono]-1.2-dihydro-naphthalins $C_{17}H_{14}O_6N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Natriumsalz entsteht bei der Einw. von $NaHSO_3$-Lösung auf Benzoesäure-⟨3 azo 1⟩-naphthol-(2) und auf Benzoesäure-⟨3 azo 1⟩-naphthylamin-(2) (Woroshzow, Ж. **47**, 1718; *A. ch.* [9] **7**, 90). — Bei der Einw. von Alkalien auf das Natriumsalz entsteht Benzoesäure-⟨3 azo 1⟩-naphthol-(2). — $NaC_{17}H_{13}O_6N_2S$. Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser.

[Formel: $N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$; C; $C(OH) \cdot O \cdot SO_2H$; $CH{=}CH$]

Saurer Schwefligsäureester des 4.4-Dioxy-1-[3-carboxy-phenylhydrazono]-1.4-dihydro-naphthalins $C_{17}H_{14}O_6N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Natriumsalz entsteht bei der Einw. von $NaHSO_3$-Lösung auf Benzoesäure-⟨3 azo 4⟩-naphthol-(1) und auf Benzoesäure-⟨3 azo 4⟩-naphthylamin-(1) (Woroshzow, Ж. **47**, 1717; *A. ch.* [9] **7**, 89). — Das Natriumsalz gibt mit Alkalien Benzoesäure-⟨3 azo 4⟩-naphthol-(1). — $NaC_{17}H_{13}O_6N_2S$. Gelbe Nadeln. — Kupfersalz. Gelbbraun. — Bariumsalz. Gelb.

[Formel: $N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$; C; CH; CH; C; HO; $O \cdot SO_2H$]

4.6-Dinitro-3-phenylhydrazino-benzoesäure, 4.6-Dinitro-hydrazobenzol-carbonsäure-(3) $C_{13}H_{10}O_6N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2.4.5-Trinitro-benzoesäure und Phenylhydrazin in Alkohol (Giua, *G.* **48** II, 15; *R. A. L.* [5] **27** I, 380). — Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 135° (Zers.). Löslich in Alkohol, Aceton und heißem Wasser, sehr schwer löslich in Petroläther. — Reduziert ammoniakalische Silberlösung. Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine methylalkoholische Lösung entsteht das 1-Oxyd der 2-Phenyl-6-nitro-benztriazol-carbonsäure-(5) (Syst. No. 3902) (G., *G.* **48** II, 16; *R. A. L.* [5] **27** I, 381; vgl. Giua, Giua, *G.* **53**, 165). — Bildet ein sehr unbeständiges Silbersalz.

[Formel: CO_2H; O_2N; $NH \cdot NH \cdot C_6H_5$; NO_2]

Methylester $C_{14}H_{12}O_6N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 2.4.5-Trinitro-benzoesäuremethylester und Phenylhydrazin in Alkohol (Giua, *G.* **48** II, 17; *R. A. L.* [5] **27** I, 382). — Krystallisiert aus Alkohol in orangeroten Blättchen vom Schmelzpunkt 177—178°, aus Methanol + Benzol in hellgelben Prismen, die bei 147° zu einer gelbroten Flüssigkeit schmelzen und sich bei 175—178° zersetzen. Löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Aceton und Chloroform, schwer löslich in Petroläther.

4-Hydrazino-benzoesäure.

4-Hydrazino-benzoesäure $C_7H_8O_2N_2 = H_2N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ *(S. 631)*. Geschwindigkeit der Reduktion mit Zinnchlorür und 3n-Salzsäure bei 100°: FRANZEN, *J. pr.* [2] **97**, 80.

4-Phenylhydrazino-benzoesäureäthylester, Hydrazobenzol-carbonsäure-(4)-äthylester $C_{15}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Reduktion von Azobenzol-carbonsäure-(4)-äthylester mit Zinkstaub und Ammoniak (WIELAND, *B.* **48**, 1112). — F: 110°. — Gibt beim Erhitzen mit Xylol auf 160—170° im Rohr Azobenzol-carbonsäure-(4)-äthylester und nicht näher untersuchte Amine.

Saurer Schwefligsäureester des 2.2-Dioxy-1-[4-carboxy-phenylhydrazono]-1.2-dihydro-naphthalins $C_{17}H_{14}O_6N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Natriumsalz entsteht bei der Einw. von $NaHSO_3$-Lösung auf Benzoesäure-⟨4 azo 1⟩-naphthol-(2) und auf Benzoesäure-⟨4 azo 1⟩-naphthylamin-(2) (WOROSHZOW, Ж. **47**, 1721; *A. ch.* [9] **7**, 94). — Das Natriumsalz gibt mit Alkalien Benzoesäure-⟨4 azo 1⟩-naphthol-(2). — $NaC_{17}H_{13}O_6N_2S$. Gelb.

N·NH·C_6H_4·CO_2H
C—C(OH)·O·SO_2H
CH=CH

Saurer Schwefligsäureester des 4.4-Dioxy-1-[4-carboxy-phenylhydrazono]-1.4-dihydro-naphthalins $C_{17}H_{14}O_6N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Natriumsalz entsteht bei der Einw. von $NaHSO_3$-Lösung auf Benzoesäure-⟨4 azo 4⟩-naphthol-(1) und auf Benzoesäure-⟨4 azo 4⟩-naphthylamin-(1) (WOROSHZOW, Ж. **47**, 1720; *A. ch.* [9] **7**, 92). — Das Natriumsalz gibt mit Alkalien Benzoesäure-⟨4 azo 4⟩-naphthol-(1). — $NaC_{17}H_{13}O_6N_2S$. Gelbe Nadeln. Ziemlich schwer löslich in Wasser.

N·NH·C_6H_4·CO_2H
C—CH
CH
C
HO O·SO_2H

Hydrazobenzol-dicarbonsäure-(4.4')-diäthylester $C_{18}H_{20}O_4N_2 = [C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C_6H_4 \cdot NH-]_2$ *(S. 632)*. *B.* Durch Reduktion von 4-Nitro-benzoesäureäthylester mit Zinkstaub und Eisessig (KRÖSCHE, *C.* **1915** II, 1186). — F: 118°. Leicht löslich in Essigester, Chloroform, Aceton und Alkohol, sehr schwer in Petroläther, unlöslich in Wasser.

Hydrazobenzol-dicarbonsäure-(4.4')-di-l-menthylester $C_{34}H_{48}O_4N_2 = [C_{10}H_{19} \cdot O_2C \cdot C_6H_4 \cdot NH-]_2$. *B.* Aus 4-Nitro-benzoesäure-l-menthylester durch Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig (KRÖSCHE, *C.* **1915** II, 1186). — Krystalle. F: 131°.

Acetessigsäureäthylester-[4-carboxy-phenylhydrazon] $C_{13}H_{16}O_4N_2 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N{:}C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus gleichen Teilen Acetessigester und 4-Hydrazino-benzoesäure ohne Verdünnungsmittel (MICHAELIS, HORN, *A.* **373**, 214). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). — Geht beim Erhitzen in 1-[4-Carboxy-phenyl]-3-methyl-pyrazolon-(5) über und zeigt den Schmelzpunkt dieser Verbindung (F: 281°).

2. Hydrazinoderivate der Phenylessigsäure $C_8H_8O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

α-Hydrazino-phenylessigsäure $C_8H_{10}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CH(CO_2H) \cdot NH \cdot NH_2$.

a) ***Rechtsdrehende α-Hydrazino-phenylessigsäure*** $C_8H_{10}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CH(CO_2H) \cdot NH \cdot NH_2$. *B.* Aus linksdrehender Phenylchloressigsäure und Hydrazinhydrat in absol. Alkohol (DARAPSKY, *J. pr.* [2] **99**, 198; 200). — Hygroskopische Blättchen (aus Wasser). F: 183—184°. $[\alpha]_D^{20}$: +158,0° (in 1n-Salzsäure; p = 3). — Gibt bei der Chlorierung in salzsaurer Lösung inakt. Phenylchloressigsäure (D., *J. pr.* [2] **99**, 228).

Äthylester $C_{10}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot NH \cdot NH_2$. *B.* Aus rechtsdrehender α-Hydrazino-phenylessigsäure durch Einw. von alkoh. Salzsäure auf dem Wasserbad (DARAPSKY, *J. pr.* [2] **99**, 215). — $C_{10}H_{14}O_2N_2 + HCl$. Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 148° bis 150°. $[\alpha]_D^{20}$: +96,3° (in absol. Alkohol; p = 2,5). Sehr leicht löslich in Wasser und heißem Alkohol, unlöslich in Äther.

Rechtsdrehende α-Benzalhydrazino-phenylessigsäure $C_{15}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CH(CO_2H) \cdot NH \cdot N{:}CH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus rechtsdrehender α-Hydrazino-phenylessigsäure und Benzaldehyd in schwach salzsaurer Lösung (DARAPSKY, *J. pr.* [2] **99**, 203). Durch Spaltung von inakt. α-Benzalhydrazino-phenylessigsäure mit Hilfe von Morphin (D., *J. pr.* [2] **99**, 208). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 136—138°. $[\alpha]_D^{20}$: +166,5° (in Aceton; p = 2,5). — Morphinsalz. Sechsseitige, anscheinend rhombische Blättchen (D., *J. pr.* [2] **99**, 212).

Rechtsdrehender α-Nitrosohydrazino-phenylessigsäureäthylester $C_{10}H_{13}O_3N_3 = C_6H_5 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot N(NO) \cdot NH_2$. Vgl. darüber DARAPSKY, *J. pr.* [2] **99**, 217.

b) ***Linksdrehende α-Hydrazino-phenylessigsäure*** $C_8H_{10}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CH(CO_2H) \cdot NH \cdot NH_2$. *B.* Aus rechtsdrehender Phenylchloressigsäure und Hydrazinhydrat in absol. Alkohol (DARAPSKY, *J. pr.* [2] **99**, 200). — Hygroskopische Blättchen (aus Wasser). F: 183—184°. $[\alpha]_D^{20}$: —157,8° (in 1n-Salzsäure; p = 2,9).

Äthylester $C_{10}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot NH \cdot NH_2$. *B.* Aus linksdrehender α-Hydrazino-phenylessigsäure und alkoh. Salzsäure auf dem Wasserbad (DARAPSKY, *J. pr.* [2] **99**, 216). — Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 148—150°. $[\alpha]_D^{20}$: —96,3° (in Alkohol; c = 2,1). Sehr leicht löslich in Wasser und heißem Alkohol, unlöslich in Äther. — Liefert beim Chlorieren in salzsaurer Lösung schwach linksdrehenden Phenylchloressigsäureäthylester (D., *J. pr.* [2] **99**, 228).

Linksdrehende α-Benzalhydrazino-phenylessigsäure $C_{15}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CH(CO_2H) \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus linksdrehender α-Hydrazino-phenylessigsäure und Benzaldehyd in schwach salzsaurer Lösung (DARAPSKY, *J. pr.* [2] **99**, 203). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 136—138°. $[\alpha]_D^{20}$: —167,0° (in Aceton; p = 1,3).

Linksdrehender α-Nitrosohydrazino-phenylessigsäureäthylester $C_{10}H_{13}O_3N_3 = C_6H_5 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot N(NO) \cdot NH_2$. *B.* Aus dem Hydrochlorid des linksdrehenden α-Hydrazino-phenylessigsäureäthylesters und Natriumnitrit in Wasser (DARAPSKY, *J. pr.* [2] **99**, 218). — Wurde nicht optisch rein erhalten. Krystalle (aus Alkohol). F: 43—46°. Höchste beobachtete Drehung: $[\alpha]_D^{20}$: —52,6° (in absol. Alkohol; c = 3). — Racemisiert sich teilweise beim Umkrystallisieren aus Alkohol.

c) ***Inakt. α-Hydrazino-phenylessigsäure*** $C_8H_{10}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CH(CO_2H) \cdot NH \cdot NH_2$. *B.* Durch Einw. von Hydrazinhydrat auf Phenylbromessigsäure in absol. Alkohol in der Kälte (DARAPSKY, *J. pr.* [2] **96**, 286; **99**, 205) oder auf Phenylchloressigsäure in absol. Alkohol bei Siedetemperatur (D., *J. pr.* [2] **99**, 204). Aus dem Hydrazinsalz des Phenylglyoxylsäurehydrazons durch Reduktion mit Natriumamalgam in wäßr. Lösung (D., *J. pr.* [2] **96**, 277). — Blättchen (aus Wasser). F: 189—190° (Zers.). Schwer löslich in kaltem Wasser. — Liefert bei der Oxydation mit Eisenchlorid-Lösung Benzaldazin und Hydrazin (D., *J. pr.* [2] **96**, 288). Gibt bei der Chlorierung bezw. Bromierung in saurer Lösung Phenylchloressigsäure bezw. Phenylbromessigsäure (D., *J. pr.* [2] **96**, 289). Liefert mit Natriumnitrit und verd. Schwefelsäure dl-Mandelsäure (D., *J. pr.* [2] **96**, 290).

Methylester $C_9H_{12}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3) \cdot NH \cdot NH_2$. *B.* Aus α-Hydrazino-phenylessigsäure und methylalkoholischer Salzsäure (DARAPSKY, *J. pr.* [2] **96**, 292). — Unbeständiges, gelbes Öl. Zersetzt sich bei der Destillation unter vermindertem Druck. — $C_9H_{12}O_2N_2 + HCl$. Krystalle (aus Methanol + Äther). F: 148—148,5°. Leicht löslich in Wasser und Methanol.

Äthylester $C_{10}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot NH \cdot NH_2$. *B.* analog dem Methylester (s. o.) (DARAPSKY, *J. pr.* [2] **96**, 291, 295). — Unbeständiges, gelbes Öl. Unlöslich in Wasser. — Zersetzt sich beim Aufbewahren oder bei der Destillation unter vermindertem Druck. Gibt bei der Chlorierung in salzsaurer Lösung Phenylchloressigsäureäthylester. Das Hydrochlorid gibt in wäßr. Lösung mit 1,5 Mol Natriumnitrit α-Nitrosohydrazino-phenylessigsäureäthylester, mit überschüssigem Natriumnitrit und Eisessig Mandelsäureäthylester. — $C_{10}H_{14}O_2N_2 + HCl$. Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 138° (Zers.). — $C_{10}H_{14}O_2N_2 + HBr$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 142,5°. Leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol, unlöslich in Äther.

Amid $C_8H_{11}ON_3 = C_6H_5 \cdot CH(CO \cdot NH_2) \cdot NH \cdot NH_2$. *B.* Durch Destillation einer salzsauren Lösung von α-Benzalhydrazino-phenylessigsäureamid (S. 208) mit Wasserdampf (DARAPSKY, *J. pr.* [2] **97**, 208). — $C_8H_{11}ON_3 + HCl$. Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 215° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

Benzal-bis-[α-phenylhydrazino-phenylessigsäureamid] $C_{35}H_{34}O_2N_6 = [C_6H_5 \cdot CH(NH \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot NH]_2CH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzal-bis-phenylchloracetamid (Ergw. Bd. IX, S. 180) und Phenylhydrazin auf dem Wasserbad (MINOVICI, ZENOVICI, *Bl.* [4] **11**, 761). — Nadeln (aus Alkohol oder Aceton). F: 183° (Zers.). Schwer löslich in Alkohol und Aceton, unlöslich in Äther, Benzol und Wasser.

Cuminal-bis-[α-phenylhydrazino-phenylessigsäureamid] $C_{38}H_{40}O_2N_6 = [C_6H_5 \cdot CH(NH \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot NH]_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Cuminal-bis-phenylchloracetamid und Phenylhydrazin auf dem Wasserbad (MINOVICI, ZENOVICI, *Bl.* [4] **11**, 761). — Nadeln (aus Alkohol oder Aceton). F: 196° (Zers.). Unlöslich in Wasser, Äther und Benzol, schwer löslich in Alkohol und Aceton.

Anisal-bis-[α-phenylhydrazino-phenylessigsäureamid] $C_{36}H_{36}O_3N_6 = [C_6H_5 \cdot CH(NH \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot NH]_2CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus Anisal-bis-phenylchloracetamid und Phenylhydrazin auf dem Wasserbad (MINOVICI, ZENOVICI, *Bl.* [4] **11**, 761). — Nadeln (aus Alkohol oder Aceton). F: 187° (Zers.). Unlöslich in Wasser, Äther und Benzol, schwer löslich in Alkohol und Aceton.

α-Benzalhydrazino-phenylessigsäure $C_{15}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CH(CO_2H) \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Schütteln einer wäßr. Lösung von α-Hydrazino-phenylessigsäure mit Benzaldehyd (DARAPSKY, *J. pr.* [2] **96**, 287; **99**, 206). — Nadeln (aus Alkohol). F: 150°. — Beim

Umkrystallisieren des Morphinsalzes aus Alkohol erhält man das Morphinsalz der rechtsdrehenden α-Benzalhydrazino-phenylessigsäure (S. 206); durch Umkrystallisieren des Chininsalzes wird keine Spaltung bewirkt (D., *J. pr.* [2] **99**, 206, 208). — Chininsalz $C_{20}H_{24}O_2N_2 + C_{15}H_{14}O_2N_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 172—174° (D., *J. pr.* [2] **99**, 206).

Amid $C_{15}H_{15}ON_3 = C_6H_5 \cdot CH(CO \cdot NH_2) \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus dem Nitril (s. u.) bei mehrtägiger Einw. von konz. Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur (DARAPSKY, *J. pr.* [2] **97**, 207). — Körnige Krystalle (aus Alkohol). F: 165—167° (D.), 171° unter schwacher Zersetzung (BAILEY, PRITCHETT, *Am. Soc.* **40**, 1233). Schwer löslich in Äther und kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser (D.).

Nitril $C_{15}H_{13}N_3 = C_6H_5 \cdot CH(CN) \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus je 1 Mol Benzaldehyd, Kaliumcyanid und Hydrazinmonohydrochlorid in kaltem verdünntem Methanol (DARAPSKY, *J. pr.* [2] **97**, 202). Aus Benzalhydrazin und Benzaldehydcyanhydrin unter Eiskühlung (D., *J. pr.* [2] **97**, 205). Aus Benzaldazin und Kaliumcyanid in Eisessig (BAILEY, PRITCHETT, *Am. Soc.* **40**, 1232). — Farblose Krystalle (aus Alkohol) (B., P.). F: 114° (B., P.), 112° (D.). Leicht löslich in warmem Alkohol und Benzol, schwer in Äther und Ligroin, unlöslich in Wasser (D.; B., P.). — Gibt bei der Einw. von konz. Salzsäure das Amid (s. o.) (D.). — Löslich in konz. Schwefelsäure mit rotvioletter Farbe (D.).

α-Salicylalhydrazino-phenylessigsäure $C_{15}H_{14}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot CH(CO_2H) \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Durch Schütteln einer wäßr. Lösung von α-Hydrazino-phenylessigsäure mit Salicylaldehyd (DARAPSKY, *J. pr.* [2] **96**, 287). — Nadeln (aus Alkohol). F: 153—154°. — Chininsalz. Nadeln (aus Alkohol). F: 183° (D., *J. pr.* [2] **99**, 207).

Äthylester $C_{17}H_{18}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Durch Schütteln einer wäßr. Lösung von salzsaurem α-Hydrazino-phenylessigsäureäthylester mit Salicylaldehyd (DARAPSKY, *J. pr.* [2] **96**, 293). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 107°. Zersetzt sich bei längerem Aufbewahren.

α-Anisalhydrazino-phenylessigsäure $C_{16}H_{16}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot CH(CO_2H) \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus α-Hydrazino-phenylessigsäure und Anisaldehyd (DARAPSKY, *J. pr.* [2] **99**, 207). — Nadeln (aus Alkohol). F: 131—133°. — Chininsalz. Krystalle (aus Alkohol). F: 161—163°. Schwer löslich in kaltem Alkohol.

α-[Dibenzoylhydrazino]-phenylessigsäure $C_{22}H_{18}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CH(CO_2H) \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ oder $C_6H_5 \cdot CH(CO_2H) \cdot NH \cdot N(CO \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Aus α-Hydrazino-phenylessigsäure und Benzoylchlorid in verd. Natronlauge (DARAPSKY, *J. pr.* [2] **96**, 288). — Krystalle (aus Eisessig). F: 169,5—170°. Sehr schwer löslich in Äther.

α-[α-Carbaminyl-hydrazino]-phenylessigsäuremethylester $C_{10}H_{13}O_3N_3 = C_6H_5 \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3) \cdot N(CO \cdot NH_2) \cdot NH_2$. Zur Konstitution vgl. DARAPSKY, *J. pr.* [2] **96**, 265. — *B.* Aus salzsaurem α-Hydrazino-phenylessigsäuremethylester und Kaliumcyanat in wäßr. Lösung (D., *J. pr.* [2] **96**, 294). — Krystalle (aus 50%igem Alkohol). F: 141°. Unlöslich in Wasser und Äther, leicht löslich in Alkohol.

α-[α-Carbaminyl-hydrazino]-phenylessigsäureäthylester $C_{11}H_{15}O_3N_3 = C_6H_5 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot N(CO \cdot NH_2) \cdot NH_2$. Zur Konstitution vgl. DARAPSKY, *J. pr.* [2] **96**, 265. — *B.* Aus salzsaurem α-Hydrazino-phenylessigsäureäthylester und Kaliumcyanat in wäßr. Lösung (D., *J. pr.* [2] **96**, 293). — Krystalle (aus 50%igem Alkohol). F: 102,5—103°. — $C_{11}H_{15}O_3N_3 + HCl$. Krystallinisch. F: 153°. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, fast unlöslich in Äther.

α-[β-Benzal-α-carbaminyl-hydrazino]-phenylessigsäureamid $C_{16}H_{16}O_2N_4 = C_6H_5 \cdot CH(CO \cdot NH_2) \cdot N(CO \cdot NH_2) \cdot N:CH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus α-Benzalhydrazino-phenylessigsäureamid und Kaliumcyanat in Eisessig (BAILEY, PRITCHETT, *Am. Soc.* **40**, 1233, 1234). — Prismen (aus Alkohol). Sintert bei 150°, schmilzt bei 183°, zersetzt sich bei 193°. — Gibt beim Kochen mit 10%iger Kalilauge 1-Benzalamino-5-phenyl-hydantoin.

α-[β-Benzal-α-carbaminyl-hydrazino]-phenylessigsäurenitril $C_{16}H_{14}ON_4 = C_6H_5 \cdot CH(CN) \cdot N(CO \cdot NH_2) \cdot N:CH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus α-Benzalhydrazino-phenylessigsäurenitril und Kaliumcyanat in Eisessig (BAILEY, PRITCHETT, *Am. Soc.* **40**, 1233). — Tafeln (aus Alkohol). F: 228°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Petroläther, unlöslich in Wasser. — Liefert bei der Einw. von konz. Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur 1-Benzalamino-5-phenyl-hydantoin.

α-[β-Salicylal-α-carbaminyl-hydrazino]-phenylessigsäureäthylester $C_{18}H_{19}O_4N_3 = C_6H_5 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot N(CO \cdot NH_2) \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Aus salzsaurem α-[α-Carbaminyl-hydrazino]-phenylessigsäureäthylester und Salicylaldehyd in wäßr. Lösung (DARAPSKY, *J. pr.* [2] **96**, 294). — Nadeln. F: 149,5°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther, löslich in heißem Alkohol unter teilweiser Zersetzung.

N.N'-Bis-[α-carboxy-benzyl]-hydrazin, α.α'-Hydrazophenylessigsäure $C_{16}H_{16}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CH(CO_2H) \cdot NH \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Reduktion von

Phenylglyoxylsäureazin mit Natriumamalgam in wäßr. Lösung (DARAPSKY, *J. pr.* [2] **96**, 278). — F: 160—161° (Zers.). — Bleibt beim Schütteln mit Benzoylchlorid und Alkali unverändert.

Diäthylester $C_{20}H_{24}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot NH \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus α.α'-Hydrazophenylessigsäure und alkoh. Salzsäure (DARAPSKY, *J. pr.* [2] **96**, 279). — Nadeln (aus Alkohol). F: 88—89°. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in heißem Alkohol.

α-Nitrosohydrazino-phenylessigsäureäthylester $C_{10}H_{13}O_3N_3 = C_6H_5 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot N(NO) \cdot NH_2$. *B.* Aus dem Hydrochlorid des α-Hydrazino-phenylessigsäureäthylesters und 1,5 Mol Natriumnitrit in wäßr. Lösung (DARAPSKY, *J. pr.* [2] **96**, 297). — Nadeln (aus Petroläther). F: 59°. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther. — Geht beim Erhitzen auf 110° in α-Amino-phenylessigsäureäthylester über. Liefert bei der Wasserdampf-Destillation in schwefelsaurer Lösung Phenylazidoessigsäureäthylester (Ergw. Bd. IX, S. 186). Gibt mit Natriumnitrit und verd. Schwefelsäure Phenyldiazoessigsäureäthylester, der sich beim Aufbewahren des Reaktionsgemischs unter Bildung von Mandelsäureäthylester zersetzt. — Gibt in wäßrig-alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid eine violette Färbung.

3. Hydrazinoderivate der β-Phenyl-propionsäure $C_9H_{10}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

α-Hydrazino-β-phenyl-propionsäure, α-Hydrazino-hydrozimtsäure $C_9H_{12}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot NH \cdot NH_2$ *(S. 633)*. *B.* Aus α-Brom-β-phenyl-propionsäure und 3 Mol Hydrazinhydrat in absol. Alkohol (DARAPSKY, *J. pr.* [2] **96**, 301). — F: 196° (Zers.). Löslich in 31 Tln. siedendem Wasser, ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. — Gibt mit Natriumnitrit und verd. Schwefelsäure α-Oxy-β-phenyl-propionsäure (D., *J. pr.* [2] **96**, 308). — $C_9H_{12}O_2N_2 + HCl$.

Äthylester $C_{11}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot NH \cdot NH_2$. *B.* Aus α-Hydrazino-β-phenyl-propionsäure durch Einw. von alkoh. Salzsäure oder alkoh. Bromwasserstoffsäure (DARAPSKY, *J. pr.* [2] **96**, 309, 310). — Der freie Ester wurde nicht rein erhalten. Zersetzt sich langsam beim Aufbewahren, rasch bei der Destillation unter vermindertem Druck unter Bildung von Hydrozimtsäureäthylester. Gibt mit Brom in bromwasserstoffsaurer Lösung α-Brom-hydrozimtsäureäthylester. — $C_{11}H_{16}O_2N_2 + HCl$. Blättchen (aus Alkohol). F: 125°. Sehr leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol, unlöslich in Ligroin, Benzol und Äther. — $C_{11}H_{16}O_2N_2 + HBr$. Blättchen (aus absol. Alkohol). F: 123—125°. Zeigt dieselbe Löslichkeit wie das Hydrochlorid.

α-Benzalhydrazino-β-phenyl-propionsäure, α-Benzalhydrazino-hydrozimtsäure $C_{16}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot NH \cdot N{:}CH \cdot C_6H_5$ *(S. 633)*. Krystalle (aus Alkohol). F: 154° (Zers.) (DARAPSKY, *J. pr.* [2] **96**, 304). Leicht löslich in heißem Alkohol, schwerer in Chloroform, Äther und Ligroin, unlöslich in Wasser. Löslich in verd. Alkalien, unlöslich in Säuren.

α-[4-Nitro-benzalhydrazino]-β-phenyl-propionsäureäthylester, α-[4-Nitro-benzalhydrazino]-hydrozimtsäureäthylester $C_{18}H_{19}O_4N_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot NH \cdot N{:}CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus salzsaurem α-Hydrazino-β-phenyl-propionsäureäthylester und 4-Nitro-benzaldehyd in Alkohol (DARAPSKY, *J. pr.* [2] **96**, 315). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 87°.

α-Salicylalhydrazino-β-phenyl-propionsäure, α-Salicylalhydrazino-hydrozimtsäure $C_{16}H_{16}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot NH \cdot N{:}CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$ *(S. 634)*. F: 133—134° (DARAPSKY, *J. pr.* [2] **96**, 305). — Löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform, unlöslich in Wasser, Ligroin und Äther.

α-Diacetylhydrazino-β-phenyl-propionsäure, α-Diacetylhydrazino-hydrozimtsäure $C_{13}H_{16}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ oder $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot NH \cdot N(CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus α-Hydrazino-β-phenyl-propionsäure und Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbad (DARAPSKY, *J. pr.* [2] **96**, 305). — Tafeln (aus Alkohol). F: 190° bis 191°. Leicht löslich in Alkohol, ziemlich schwer in Chloroform und Benzol, unlöslich in Äther und Ligroin.

α-Dibenzoylhydrazino-β-phenyl-propionsäure, α-Dibenzoylhydrazino-hydrozimtsäure $C_{23}H_{20}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ oder $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot NH \cdot N(CO \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Aus α-Hydrazino-β-phenyl-propionsäure und Benzoylchlorid in verd. Natronlauge (DARAPSKY, *J. pr.* [2] **96**, 307). — Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 190—192°. Unlöslich in Wasser, Äther, Benzol und Ligroin. — Wird durch Salzsäure sehr schwer hydrolysiert.

α-Semicarbazino-β-phenyl-propionsäureäthylester, α-Semicarbazino-hydrozimtsäureäthylester $C_{12}H_{17}O_3N_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Zur Konstitution vgl. DARAPSKY, *J. pr.* [2] **96**, 269. — *B.* Aus salzsaurem α-Hydrazino-β-phenyl-

propionsäureäthylester und Kaliumcyanat in Wasser (D., *J. pr.* [2] **96**, 316). — Nadeln (aus Alkohol). F: 147°. Löslich in Alkohol, unlöslich in Äther, Benzol, Ligroin und Wasser. Löslich in verd. Salzsäure.

α-Nitrosohydrazino-β-phenyl-propionsäureäthylester, α-Nitroso-hydrazino-hydrozimtsäureäthylester $C_{11}H_{15}O_3N_3 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot N(NO)\cdot NH_2$. *B.* Aus salzsaurem α-Hydrazino-β-phenyl-propionsäureäthylester und Natriumnitrit in Wasser (DARAPSKY, *J. pr.* [2] **96**, 316). — Nadeln (aus Ligroin oder verd. Alkohol). F: 61°. Ziemlich schwer löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol, Benzol und Chloroform. — Gibt beim Erhitzen auf 115—120° dl-Phenylalanin-äthylester. Liefert bei der Wasserdampf-Destillation in schwefelsaurer Lösung α-Azido-β-phenyl-propionsäureäthylester. — Gibt in wäßr. Lösung mit Eisenchlorid eine violette Färbung.

G. Hydrazino-oxy-carbonsäuren.

a) Hydrazinoderivate der Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-8}O_3$.

5-Nitro-6-phenylhydrazino-2-methoxy-benzonitril, 6-Nitro-3-methoxy-2-cyan-hydrazobenzol $C_{14}H_{12}O_3N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Methyläther-5.6-dinitro-salicylsäurenitril (Ergw. Bd. X, S. 53) und Phenylhydrazin (BLANKSMA, *C.* **1912** II, 339). — F: 238°.

[Formel: $C_6H_5\cdot NH\cdot NH\cdot$ Benzolring mit CN, $O\cdot CH_3$, $O_2N\cdot$]

5-Nitro-6-phenylhydrazino-2-äthoxy-benzonitril, 6-Nitro-3-äthoxy-2-cyan-hydrazobenzol $C_{15}H_{14}O_3N_4 = C_6H_5\cdot NH\cdot NH\cdot C_6H_2(NO_2)(O\cdot C_2H_5)\cdot CN$. *B.* Aus Äthyläther-5.6-dinitro-salicylsäurenitril (Ergw. Bd. X, S. 53) und Phenylhydrazin (BLANKSMA, *C.* **1912** II, 339). — F: 215°.

b) Hydrazinoderivate der Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-22}O_3$.

3-Oxy-4-[α-phenylhydrazino-benzyl]-naphthoesäure-(2)-methylester $C_{25}H_{22}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3-Oxy-4-[α-chlor-benzyl]-naphthoesäure-(2)-methylester und Phenylhydrazin (ROSLAV, *M.* **34**, 1512). — Citronengelbe Spieße (aus Chloroform + Alkohol). F: 188°. Leicht löslich in Benzol, Aceton und Chloroform, schwer in Alkohol und Äther. — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine gelbbraune, mit Eisenchlorid allmählich eine grüne Färbung.

[Formel: $C_6H_5\cdot CH\cdot NH\cdot NH\cdot C_6H_5$ an Naphthalinring mit OH, $CO_2\cdot CH_3$]

3-Oxy-4-[α-phenylhydrazino-4-methyl-benzyl]-naphthoesäure-(2)-methylester $C_{26}H_{24}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3-Oxy-4-[α-chlor-4-methyl-benzyl]-naphthoesäure-(2)-methylester und Phenylhydrazin in siedendem Benzol (REBEK, *M.* **34**, 1540). — Citronengelbe Nadeln (aus Benzol). Schmilzt bei langsamem Erhitzen bei 140° (Zers.), im vorgeheizten Bad bei ca. 157°. Sehr leicht löslich in Chloroform und Benzol, sehr schwer in Alkohol und Äther. — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine carminrote, mit Eisenchlorid eine grüne Färbung.

[Formel: $CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH\cdot NH\cdot NH\cdot C_6H_5$ an Naphthalinring mit OH, $CO_2\cdot CH_3$]

H. Hydrazino-sulfonsäuren.

Hydrazinoderivate der Monosulfonsäuren.

a) Hydrazinoderivate der Monosulfonsäuren $C_nH_{2n-6}O_3S$.

1. Hydrazinoderivate der Benzolsulfonsäure $C_6H_6O_3S = C_6H_5\cdot SO_3H$.

Saurer Schwefligsäureester des 2.2-Dioxy-1-[2-sulfo-phenylhydrazono]-1.2-dihydro-naphthalins $C_{16}H_{14}O_7N_2S_2$, Formel I (s. S. 211). *B.* Das Natriumsalz entsteht bei der Einw. von $NaHSO_3$-Lösung auf [Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨2 azo 1⟩-naphthol-(2) und

auf [Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨2 azo 1⟩-naphthylamin-(2) (WOROSHZOW, Ж. **47**, 1704; *A. ch.* [9] **7**, 71). — Das Natriumsalz liefert mit Alkalien [Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨2 azo 1⟩-naphthol-(2). — $Na_2C_{16}H_{12}O_7N_2S_2$. Gelbe Krystalle. Leicht löslich in Wasser.

I. N·NH·C₆H₄·SO₃H; C; C(OH)·O·SO₂H; CH=CH

II. N·NH·C₆H₄·SO₃H; C; CH; CH; C; HO; O·SO₂H

Saurer Schwefligsäureester des 4.4-Dioxy-1-[2-sulfo-phenylhydrazono]-1.4-dihydro-naphthalins $C_{16}H_{14}O_7N_2S_2$, Formel II. *B.* Das Natriumsalz entsteht bei der Einw. von $NaHSO_3$-Lösung auf [Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨2 azo 4⟩-naphthol-(1) und auf [Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨2 azo 4⟩-naphthylamin-(1) (WOROSHZOW, Ж. **47**, 1702; *A. ch.* [9] **7**, 68). — Das Natriumsalz liefert mit Alkalien [Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨2 azo 4⟩-naphthol-(1). — $Na_2C_{16}H_{12}O_7N_2S_2$. Gelbe Krystalle. Leicht löslich in Wasser.

5-Nitro-2-hydrazino-benzol-sulfonsäure-(1), 4-Nitro-phenylhydrazin-sulfonsäure-(2) $C_6H_7O_5N_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Natriumsalz entsteht beim Kochen von 6-Chlor-3-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) mit Hydrazinsulfat und Natriumacetat in Wasser (GREEN, ROWE, *Soc.* **101**, 2448). — $NaC_6H_6O_5N_3S$. Orangegelbe Nadeln (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser.

SO₃H; NH·NH₂; O₂N

3-Hydrazino-benzol-sulfonsäure-(1), Phenylhydrazin-sulfonsäure-(3) $C_6H_8O_3N_2S = H_2N\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$ *(S. 638)*. Geschwindigkeit der Reduktion mit Zinnchlorür und 3n-Salzsäure bei 100°: FRANZEN, *J. pr.* [2] **97**, 81.

Saurer Schwefligsäureester des 2.2-Dioxy-1-[3-sulfo-phenylhydrazono]-1.2-dihydro-naphthalins $C_{16}H_{14}O_7N_2S_2$, vgl. Formel I (s. o.). *B.* Das Natriumsalz entsteht bei der Einw. von $NaHSO_3$-Lösung auf [Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨3 azo 1⟩-naphthol-(2) und auf [Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨3 azo 1⟩-naphthylamin-(2) (WOROSHZOW, Ж. **47**, 1707; *A. ch.* [9] **7**, 75). — Das Natriumsalz liefert mit Alkalien [Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨3 azo 1⟩-naphthol-(2). — $Na_2C_{16}H_{12}O_7N_2S_2$. Gelbe Krystalle. Leicht löslich in Wasser.

Saurer Schwefligsäureester des 4.4-Dioxy-1-[3-sulfo-phenylhydrazono]-1.4-dihydro-naphthalins $C_{16}H_{14}O_7N_2S_2$, vgl. Formel II (s. o.). *B.* Das Natriumsalz entsteht bei der Einw. von $NaHSO_3$-Lösung auf [Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨3 azo 4⟩-naphthol-(1) und auf [Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨3 azo 4⟩-naphthylamin-(1) (WOROSHZOW, Ж. **47**, 1705; *A. ch.* [9] **7**, 73). — Das Natriumsalz liefert mit Alkalien [Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨3 azo 4⟩-naphthol-(1). — $Na_2C_{16}H_{12}O_7N_2S_2$. Gelbe Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser.

4-Hydrazino-benzol-sulfonsäure-(1), Phenylhydrazin-sulfonsäure-(4) $C_6H_8O_3N_2S = H_2N\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$ *(S. 639)*. Geschwindigkeit der Reduktion mit Zinnchlorür und 3n-Salzsäure bei 100°: FRANZEN, *J. pr.* [2] **97**, 81. — Wird durch Bacillus coli zu Sulfanilsäure reduziert (SISLEY, PORCHER, PANISSET, *C. r.* **152**, 1796).

Saurer Schwefligsäureester des 2.2-Dioxy-1-[4-sulfo-phenylhydrazono]-1.2-dihydro-naphthalins $C_{16}H_{14}O_7N_2S_2$, vgl. oben Formel I. *B.* Das Natriumsalz entsteht bei der Einw. von $NaHSO_3$-Lösung auf [Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 1⟩-naphthol-(2) und auf [Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 1⟩-naphthylamin-(2) (WOROSHZOW, Ж. **47**, 1710; *A. ch.* [9] **7**, 79). — Das Natriumsalz liefert mit Alkalien [Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 1⟩-naphthol-(2). — $Na_2C_{16}H_{12}O_7N_2S_2$. Gelbe Krystalle.

Saurer Schwefligsäureester des 4.4-Dioxy-1-[4-sulfo-phenylhydrazono]-1.4-dihydro-naphthalins $C_{16}H_{14}O_7N_2S_2$, vgl. oben Formel II. *B.* Das Natriumsalz entsteht bei der Einw. von $NaHSO_3$-Lösung auf [Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 4⟩-naphthol-(1) und auf [Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 4⟩-naphthylamin-(1) (WOROSHZOW, Ж. **47**, 1709; *A. ch.* [9] **7**, 77). — Das Natriumsalz liefert mit Alkalien [Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 4⟩-naphthol-(1). — $Na_2C_{16}H_{12}O_7N_2S_2$. Gelbe Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser.

2. Hydrazinoderivat der Toluol-sulfonsäure-(2) $C_7H_8O_3S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$.

4-Hydrazino-toluol-sulfonsäure-(2) $C_7H_{10}O_3N_2S = CH_3\cdot C_6H_3(SO_3H)\cdot NH\cdot NH_2$ *(S. 644)*.

S. 644, Textzeile 24 v. u. statt „Bd. XIII, S. 720" lies „Bd. XIV, S. 720".

b) Hydrazinoderivate der Monosulfonsäuren $C_nH_{2n-12}O_3S$.

4-Hydrazino-naphthalin-sulfonsäure-(1), Naphthylhydrazin-(1)-sulfonsäure-(4) $C_{10}H_{10}O_3N_2S = H_2N\cdot NH\cdot C_{10}H_6\cdot SO_3H$ *(S. 645)*. — $KC_{10}H_9O_3N_2S + 3H_2O$. Krystalle (WILLSTÄTTER, SCHUPPLI, MAYER, *A.* **418**, 129).

Methyl-n-nonyl-keton-[4-sulfo-naphthyl-(1)-hydrazon] $C_{21}H_{30}O_3N_2S = CH_3\cdot[CH_2]_8\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot C_{10}H_6\cdot SO_3H$. *B.* Das Natriumsalz entsteht aus Methyl-n-nonyl-keton und dem Natriumsalz der 4-Hydrazino-naphthalin-sulfonsäure-(1) in siedendem verdünntem Methanol (W., SCH., M., *A.* **418**, 129). — $NaC_{21}H_{29}O_3N_2S$. Blättchen. F: 250—252° (Zers.). Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, sehr leicht in Methanol. Zersetzt sich beim Aufbewahren.

4-Sulfo-naphthyl-(1)-hydrazon des Ketons $C_{17}H_{34}O$ aus Phytol (Ergw. Bd. I, S. 373) $C_{27}H_{42}O_3N_2S = C_{17}H_{34}:N\cdot NH\cdot C_{10}H_6\cdot SO_3H$. — $KC_{27}H_{41}O_3N_2S$. Nadeln (aus verd. Methanol). Sintert bei 140°, F: 164—165° (Zers.) (W., SCH., M., *A.* **418**, 131). Sehr leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Methanol, fast unlöslich in kaltem Wasser. Zersetzt sich beim Aufbewahren. Gibt mit Brenztraubensäure in siedendem Wasser das Keton $C_{17}H_{34}O$ und Brenztraubensäure-[4-sulfo-naphthyl-(1)-hydrazon].

Brenztraubensäure-[4-sulfo-naphthyl-(1)-hydrazon] $C_{13}H_{12}O_5N_2S = CH_3\cdot C(CO_2H):N\cdot NH\cdot C_{10}H_6\cdot SO_3H$. — $KC_{13}H_{11}O_5N_2S + {}^1/_2H_2O$. Gelbe Blättchen. F: 203—204° (Zers.) (W., SCH., M., *A.* **418**, 129). Sehr schwer löslich in Alkohol, ziemlich schwer in kaltem, leicht in heißem Wasser.

I. Hydrazino-oxy-sulfonsäuren.

4-Chlor-6-hydrazino-phenol-sulfonsäure-(2) $C_6H_7O_4N_2ClS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Chlor-6-amino-phenol-sulfonsäure-(2) durch Diazotieren, Erhitzen der Diazoverbindung mit $NaHSO_3$-Lösung und Soda und Kochen des Reaktionsprodukts mit verd. Schwefelsäure (BAYER & Co., D. R. P. 249626; *C.* **1912** II, 561; *Frdl.* **11**, 184). — Gibt mit Acetessigester 1-[5-Chlor-3-sulfo-2-oxy-phenyl]-3-methyl-pyrazolon-(5). Liefert mit Dioxyweinsäure einen Tartrazinfarbstoff.

OH; $H_2N\cdot NH\cdot$ ⟨Benzolring⟩ $\cdot SO_3H$; Cl

2-Hydrazino-phenol-sulfonsäure-(4) $C_6H_8O_4N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotierter 2-Amino-phenol-sulfonsäure-(4) durch Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure (BAYER & Co., D. R. P. 249626; *C.* **1912** II, 561; *Frdl.* **11**, 184) oder durch Umsetzung mit Na_2SO_3 und Reduktion des entstandenen Diazosulfonats mit Zinkstaub und Essigsäure (LEONHARDT & Co., D. R. P. 258017; *C.* **1913** I, 1375; *Frdl.* **11**, 399). — Krystallinisch. — Gibt mit Phenanthrenchinon und anderen o-Diketonen Beizenfarbstoffe (L. & Co.). Liefert mit Acetessigester 1-[5-Sulfo-2-oxy-phenyl]-3-methyl-pyrazolon-(5) (B. & Co.).

OH; ⟨Benzolring⟩ $\cdot NH\cdot NH_2$; SO_3H

6-Nitro-2-hydrazino-phenol-sulfonsäure-(4) $C_6H_7O_6N_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotierter 6-Nitro-2-amino-phenol-sulfonsäure-(4) durch Reduktion mit Natriumsulfit und Salzsäure. (LEONHARDT & Co., D. R. P. 258017; *C.* **1913** I, 1375; *Frdl.* **11**, 399). — Gibt bei der Kondensation mit Phenanthrenchinon, Acenaphthenchinon und Isatin Beizenfarbstoffe.

OH; $O_2N\cdot$ ⟨Benzolring⟩ $\cdot NH\cdot NH_2$; SO_3H

5-Hydrazino-4-oxy-toluol-sulfonsäure-(3) $C_7H_{10}O_4N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Umsetzung von diazotierter 5-Amino-4-oxy-toluol-sulfonsäure-(3) mit Natriumsulfit und Reduktion des entstandenen Diazosulfonats mit Zinkstaub und Eisessig (LEONHARDT & Co., D. R. P. 258017; *C.* **1913** I, 1375; *Frdl.* **11**, 399).—Kondensiert sich mit Phenanthrenchinon zu einem roten Beizenfarbstoff.

OH; $HO_3S\cdot$ ⟨Benzolring⟩ $\cdot NH\cdot NH_2$; CH_3

K. Hydrazino-oxo-sulfonsäuren.

5 - Hydrazino - anthrachinon - sulfonsäure - (2), 1-Hydrazino - anthrachinon - sulfonsäure - (6) $C_{14}H_{10}O_5N_2S$, s. nebenstehende Formel. — Natriumsalz. Fleischrote Krystalle (Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D. R. P. 301554; *C.* **1918** I, 150; *Frdl.* **13**, 409). Ziemlich schwer löslich in Wasser mit gelbbrauner Farbe. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist schwach gelb.

$H_2N\cdot NH$ · CO · CO · SO_3H

L. Amino-hydrazine.

1. Hydrazinoderivate der Monoamine.

a) Hydrazinoderivate der Monoamine $C_nH_{2n-5}N$.

1. Hydrazinoderivate des Anilins $C_6H_7N = C_6H_5\cdot NH_2$.

Derivate des 2-Hydrazino-1-amino-benzols.

2 - [β - Benzyl - hydrazino] - 1 - amino - benzol, N′ - Benzyl - N - [2 - amino - phenyl] - hydrazin, β-[2-Amino-phenyl]-benzylhydrazin $C_{13}H_{15}N_3 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot NH\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Reduktion von Benzaldehyd-[2-amino-phenylhydrazon] mit Natriumamalgam und siedendem Alkohol (Franzen, v. Fürst, *A.* **412**, 29). — Citronengelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 73°. Sehr leicht löslich in warmem Alkohol, Äther und Benzol mit intensiv gelber Farbe. Die alkoh. Lösung färbt sich auf Zusatz von Mineralsäuren bordeauxrot, auf Zusatz von Ammoniak wieder gelb. — Zersetzt sich beim Aufbewahren ziemlich rasch. Liefert beim Erhitzen auf 130° in Wasserstoff-Atmosphäre Benzaldehyd-[2-amino-phenylhydrazon], Benzylamin und o-Phenylendiamin. Gibt beim Erhitzen mit wäßrig-alkoholischer Schwefelsäure Benzylamin, o-Phenylendiamin und 2-Phenyl-benzimidazol. — $C_{13}H_{15}N_3 + 2HCl$. Hellviolettrotes Pulver. F: 201—202°.

2 - Benzalhydrazino - 1 - amino - benzol, Benzaldehyd-[2-amino-phenylhydrazon] $C_{13}H_{13}N_3 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_5$ *(S. 650)*. Liefert beim Erhitzen mit alkoh. Salzsäure 2-Phenyl-benzimidazol (Franzen, v. Fürst, *A.* **412**, 28). Gibt bei der Reduktion mit Natriumamalgam und siedendem Alkohol β-[2-Amino-phenyl]-benzylhydrazin.

Benzaldehyd - [2 - benzamino - phenylhydrazon] $C_{20}H_{17}ON_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzaldehyd-[2-amino-phenylhydrazon] und Benzoylchlorid in Pyridin (Franzen, v. Fürst, *A.* **412**, 27). — Blättchen (aus Alkohol). F: 190—193°.

Benzaldehyd - [2 - phenylthioureido - phenylhydrazon] $C_{20}H_{18}N_4S = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzaldehyd-[2-amino-phenylhydrazon] und Phenylsenföl in siedendem Alkohol (Franzen, v. Fürst, *A.* **412**, 27). — Hellgelbe Nadeln. F: 218° bis 220°.

β-Benzoyl-β-[2-benzamino-phenyl]-benzylhydrazin $C_{27}H_{23}O_2N_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot N(CO\cdot C_6H_5)\cdot NH\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus N′-Benzyl-N-[2-amino-phenyl]-hydrazin und Benzoylchlorid in Pyridin (Franzen, v. Fürst, *A.* **412**, 32). — Krystallpulver (aus Alkohol). F: 179—180°.

β-Anilinoformyl-β-[2-phenylureido-phenyl]-benzylhydrazin $C_{27}H_{25}O_2N_5 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot N(CO\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot NH\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus N′-Benzyl-N-[2-amino-phenyl]-hydrazin und Phenylisocyanat in Äther (Franzen, v. Fürst, *A.* **412**, 31). — Krystallpulver (aus Alkohol). F: 198°.

α.β - Bis - anilinothioformyl - β - [2 - phenylthioureido - phenyl] - benzylhydrazin $C_{34}H_{30}N_6S_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot N(CS\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot N(CS\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus N′-Benzyl-N-[2-amino-phenyl]-hydrazin und Phenylsenföl in siedendem Alkohol (Franzen, v. Fürst, *A.* **412**, 31). — Nadeln (aus Benzol). F: 178—179°. Schwer löslich in siedendem Benzol, leicht in heißem Alkohol.

Derivate des 3-Hydrazino-1-amino-benzols.

3 - Benzalhydrazino - 1 - amino - benzol, Benzaldehyd-[3-amino-phenylhydrazon] $C_{13}H_{13}N_3 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Reduktion von Benzaldehyd-[3-nitro-phenylhydrazon] mit $Na_2S_2O_4$ und alkoh. Ammoniak bei Siedetemperatur (Franzen, v. Fürst,

A. **412**, 45). — Braungelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 154—155°. 1 g löst sich in ca. 7,5 cm^3 siedendem Alkohol. — Verändert sich beim Aufbewahren nicht. — $C_{13}H_{13}N_3 + HCl$. Blättchen. — $2C_{13}H_{13}N_3 + H_2SO_4$. Nadeln. F: 218°.

Benzaldehyd-[3-phenylthioureido-phenylhydrazon] $C_{20}H_{18}N_4S = C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzaldehyd-[3-amino-phenylhydrazon] und Phenylsenföl in siedendem Alkohol (FRANZEN, v. FÜRST, *A.* **412**, 46). — Rötliches Krystallpulver. F: 138—139°.

Benzaldehyd-[benzoyl-(3-benzamino-phenyl)-hydrazon] $C_{27}H_{21}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot N:CH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzaldehyd-[3-amino-phenylhydrazon] und Benzoylchlorid in Pyridin (FRANZEN, v. FÜRST, *A.* **412**, 46). — Blättchen (aus Alkohol). F: 210°. Ziemlich leicht löslich in siedendem Alkohol.

4.6-Dinitro-3-phenylhydrazino-1-amino-benzol, 4.6-Dinitro-3-amino-hydrazobenzol $C_{12}H_{11}O_4N_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kochen von 5-Chlor-2.4-dinitro-anilin mit Phenylhydrazin und Natriumacetat in Alkohol (FRIES, ROTH, *A.* **389**, 342). — Orangefarbene Nadeln oder Prismen (aus Eisessig). F: 193°. — Liefert bei der Oxydation mit Eisenchlorid in siedendem Eisessig 4.6-Dinitro-3-amino-azobenzol. — Löst sich in starker Salzsäure auf Zusatz von etwas Eisessig mit braunroter Farbe. Die alkoh. Lösung wird bei Zusatz von Natronlauge dunkelrot.

[Formel: NH_2; O_2N; $NH \cdot NH \cdot C_6H_5$; NO_2]

4.6-Dinitro-3-acetamino-hydrazobenzol $C_{14}H_{13}O_5N_5 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 5-Chlor-2.4-dinitro-acetanilid beim Kochen mit Phenylhydrazin und Natriumacetat in Alkohol (FRIES, ROTH, *A.* **389**, 334, 343). — Krystallisiert aus Eisessig in labilen hellgelben Nadeln oder in stabilen roten Prismen. F: 194° (Zers.).

Derivate des 4-Hydrazino-1-amino-benzols.

4-Hydrazino-1-acetamino-benzol, 4-Acetamino-phenylhydrazin $C_8H_{11}ON_3 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH_2$ *(S. 651)*. *B.* {Durch Reduktion von p-Acetamino-benzoldiazoniumchlorid .... (RIEDEL, D. R. P. 80843; *Frdl.* **4**, 1154}; FRANZEN, v. FÜRST, *A.* **412**, 41). — Zersetzt sich beim Kochen mit 2n-Salzsäure unter Bildung von Anilin und p-Phenylendiamin. — $C_8H_{11}ON_3 + HCl$. Undeutlich krystallinisch. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, schwer in siedendem Alkohol. — $C_8H_{11}ON_3 + HNO_3$. Krystallpulver.

δ-[4-Amino-phenylhydrazono]-β.γ-dimethyl-α-butylen bezw. α-[4-Amino-phenylhydrazino]-β.γ-dimethyl-α.γ-butadien $C_{12}H_{17}N_3 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N:CH \cdot CH(CH_3) \cdot C(CH_3):CH_2$ bezw. $H_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot CH:C(CH_3) \cdot C(CH_3):CH_2$. *B.* Durch Reduktion von α-[4-Nitro-benzolazo]-β.γ-dimethyl-α.γ-butadien (S. 225) mit Zinn und Salzsäure (K. H. MEYER, *B.* **52**, 1475). — Hellgrünlichgelb. Sintert bei 98°, F: ca. 125° (Zers.). Gibt mit Säuren farblose Lösungen. Die Lösungen in indifferenten Lösungsmitteln färben sich, wahrscheinlich infolge von Oxydation, rasch braun.

4-Benzalhydrazino-1-amino-benzol, Benzaldehyd-[4-amino-phenylhydrazon] $C_{13}H_{13}N_3 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Reduktion von Benzaldehyd-[4-nitro-phenylhydrazon] mit $Na_2S_2O_4$-Lösung und alkoh. Ammoniak bei Siedetemperatur (FRANZEN, v. FÜRST, *B.* **46**, 3969). — Citronengelbe Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol). F: 133—134° (Zers.). Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol und Benzol. — Verändert sich rasch unter Dunkelfärbung. Beim Eingießen einer heißen alkoholischen Lösung in auf —10° abgekühlte verd. Salzsäure entsteht ein tiefviolettrotes, bei 179—181° schmelzendes Salz, das durch Ammoniak wieder in Benzaldehyd-[4-amino-phenylhydrazon] verwandelt wird. Liefert beim Kochen mit absolut-alkoholischer Salzsäure Benzaldehyd und p-Phenylendiamin; bei der Einw. von heißer alkoholischer Schwefelsäure erhält man das Sulfat. — $C_{13}H_{13}N_3 + H_2SO_4$. Fast farblose Blättchen (aus 50%igem Alkohol). Färbt sich beim Aufbewahren im Vakuum rötlich.

Benzaldehyd-[4-benzalamino-phenylhydrazon] $C_{20}H_{17}N_3 = C_6H_5 \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzaldehyd-[4-amino-phenylhydrazon] und Benzaldehyd in siedendem Alkohol (FRANZEN, v. FÜRST, *B.* **46**, 3970). Wird gelegentlich bei der Reduktion von Benzaldehyd-[4-nitro-phenylhydrazon] mit $Na_2S_2O_4$-Lösung und siedendem alkoholischem Ammoniak erhalten (FR., v. F.). — Goldgelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 163—164°. Leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Alkohol. — Färbt sich bald oberflächlich rötlich.

Benzaldehyd-[4-(3-nitro-benzalamino)-phenylhydrazon] $C_{20}H_{16}O_2N_4 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzaldehyd-[4-amino-phenylhydrazon] und 3-Nitro-benzaldehyd in siedendem Alkohol (FRANZEN, v. FÜRST, *B.* **46**, 3971). — Gelbes Krystallpulver. F: 158°.

Benzaldehyd-[4-anisalamino-phenylhydrazon] $C_{21}H_{19}ON_3$ = $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzaldehyd-[4-amino-phenylhydrazon] und Anisaldehyd in siedendem Alkohol (FRANZEN, v. FÜRST, *B.* **46**, 3970). — Gelbbraunes krystallines Pulver. F: 148°.

Benzaldehyd-[4-acetamino-phenylhydrazon] $C_{15}H_{15}ON_3$ = $CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus dem Zinnchlorür-Doppelsalz des 4-Acetamino-phenylhydrazins und Benzaldehyd bei Gegenwart von Natriumacetat in wäßr. Lösung (FRANZEN, v. FÜRST, *A.* **412**, 42). — Hellgelbes krystallinisches Pulver (aus Alkohol). F: 195—196°. 1 g löst sich in ca. 16 cm^3 siedendem Alkohol.

Benzaldehyd-[4-phenylthioureido-phenylhydrazon] $C_{20}H_{18}N_4S$ = $C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzaldehyd-[4-amino-phenylhydrazon] und Phenylsenföl in siedendem Alkohol (FRANZEN, v. FÜRST, *B.* **46**, 3971). — Fast farblose, undeutlich krystalline Masse (aus Alkohol). F: 157°. Leicht löslich in siedendem Alkohol.

Benzophenon-[4-amino-phenylhydrazon] $C_{19}H_{17}N_3$ = $H_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N:C(C_6H_5)_2$. *B.* Durch Reduktion von Benzophenon-[4-nitro-phenylhydrazon] mit Zinkstaub und Eisessig bei etwa 20° (BUSCH, KUNDER, *B.* **49**, 329). — Schwach gelbliche Blättchen (aus Benzol + Petroläther). F: 166—167°. Leicht löslich in Benzol, schwerer in Äther, Alkohol und Ligroin. — $C_{19}H_{17}N_3 + HCl$. Graue Blättchen. F: 215—216°. Leicht löslich in Alkohol, sehr schwer in Wasser. Wird durch heißes Wasser zersetzt. — $2C_{19}H_{17}N_3 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln.

Benzophenon-[4-benzalamino-phenylhydrazon] $C_{26}H_{21}N_3$ = $C_6H_5 \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N:C(C_6H_5)_2$. *B.* Aus Benzaldehyd und Benzophenon-[4-amino-phenylhydrazon] (BUSCH, KUNDER, *B.* **49**, 330). — Nadeln (aus Alkohol). F: 138—139°. Leicht löslich in Benzol, Äther und Chloroform, schwerer in siedendem Alkohol. — Wird beim Kochen mit verd. Schwefelsäure unter Bildung von Benzaldehyd verseift.

Benzophenon-[4-acetamino-phenylhydrazon] $C_{21}H_{19}ON_3$ = $CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N:C(C_6H_5)_2$. *B.* Aus Benzophenon-[4-amino-phenylhydrazon] und siedendem Essigsäureanhydrid (BUSCH, KUNDER, *B.* **49**, 329). — Schwach bräunliche Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 204°. Leicht löslich in warmem Alkohol und Benzol.

Benzophenon-[4-phenylthioureido-phenylhydrazon] $C_{26}H_{22}N_4S$ = $C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N:C(C_6H_5)_2$. *B.* Aus Benzophenon-[4-amino-phenylhydrazon] und Phenylsenföl in siedendem Alkohol (BUSCH, KUNDER, *B.* **49**, 330). — Blättchen (aus Alkohol). F: 180,5°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol.

Anisaldehyd-[4-acetamino-phenylhydrazon] $C_{16}H_{17}O_2N_3$ = $CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* analog Benzaldehyd-[4-acetamino-phenylhydrazon] (s. o.). — Rötliches Krystallpulver (aus Alkohol). F: 170—175° (FRANZEN, v. FÜRST, *A.* **412**, 43).

α.β-Dibenzoyl-4-dimethylamino-phenylhydrazin (?) $C_{22}H_{21}O_2N_3$ = $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$(?). *B.* Entsteht in geringer Menge bei der Einw. von Dimethylanilin auf Azodibenzoyl (Ergw. Bd. IX, S. 136) (STOLLÉ, *B.* **45**, 2680). — F: 199°. — Liefert bei der Hydrolyse N.N-Dimethyl-p-phenylendiamin und Benzoesäure (ST., *B.* **45**, 2685). — Gibt in Alkohol mit Chlorkalk-Lösung eine rote Färbung.

α.β-Dibenzoyl-4-acetamino-phenylhydrazin $C_{22}H_{19}O_3N_3$ = $CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus dem Hydrochlorid des 4-Acetamino-phenylhydrazins und Benzoylchlorid in siedendem Benzol (FRANZEN, v. FÜRST, *A.* **412**, 43). — Krystallinisches Pulver (aus Alkohol). F: 155—156°.

Brenztraubensäure-[4-acetamino-phenylhydrazon] $C_{11}H_{13}O_3N_3$ = $CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N:C(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Hydrochlorid des 4-Acetamino-phenylhydrazins und Brenztraubensäure in Wasser (FRANZEN, v. FÜRST, *A.* **412**, 43). — Dunkelgelbes krystallinisches Pulver (aus Alkohol). F: 192—193°.

Tetrakis-[4-dimethylamino-phenyl]-hydrazin $C_{32}H_{40}N_6$ = $[(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2N \cdot N[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_2$. *B.* Durch Oxydation von 4.4'-Bis-dimethylamino-diphenylamin mit Silberoxyd in Pyridin + Äther bei Gegenwart von geglühtem Natriumsulfat bei —15° (WIELAND, *B.* **48**, 1088). — Farblose Krystalle (aus Benzol durch Äther und Gasolin). F: 74° bis 76°. Leicht löslich in Benzol, Nitrobenzol, Pyridin und Chloroform, ziemlich leicht in Aceton, schwerer in Äther, sehr schwer in Petroläther. Die Lösung in Nitrobenzol ist rot, die Lösungen in Benzol, Äther, Aceton und Pyridin sind gelb. Die Lösungen in Säuren sind farblos (W., *B.* **48**, 1094). — Ist in festem Zustand auch im Vakuum und im Dunkeln nur kurze Zeit haltbar und zersetzt sich innerhalb einiger Tage fast vollständig. Dissoziiert in Lösung teilweise unter Bildung von Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-stickstoff $[(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2N$; kryoskopisches Verhalten in Benzol und Nitrobenzol: W., *B.* **48**, 1091.

Die gelben Lösungen färben sich beim Aufbewahren allmählich, im Sonnenlicht oder beim Erwärmen fast augenblicklich rot; hierbei entstehen 4.4'-Bis-dimethylamino-diphenylamin, nicht näher untersuchtes 9.10-Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-2.6-bis-dimethylamino-9.10-dihydro-phenazin und geringe Mengen Benzochinon-(1.4)-methylimid-[4-dimethylamino-anil]; die letzte Verbindung entsteht als Hauptprodukt bei der Oxydation mit Silberoxyd. Tetrakis-[4-dimethylamino-phenyl]-hydrazin gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und verd. Salzsäure 4.4'-Bis-dimethylamino-diphenylamin. Beim Schütteln einer äther. Lösung mit Wasser erhält man 4.4'-Bis-dimethylamino-diphenylamin, Phenolblau und Dimethylamin. Gibt in äther. Lösung mit Stickoxyden 4.4'-Bis-dimethylamino-diphenylnitrosamin. Liefert in Benzol-Lösung mit Triphenylmethyl Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-triphenylmethylamin.

4-Dimethylamino-phenylhydrazin-β-sulfonsäure $C_8H_{13}O_3N_3S = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot SO_3H$. *B.* Durch Reduktion von 1-Dimethylamino-benzol-diazosulfonsäure-(4) (Syst. No. 2172) mit Zinnchlorür und alkoh. Salzsäure (STOLLÉ, *B.* **45**, 2683). — Gelbliche Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 189°. — Gibt beim Kochen mit Wasser oder Salzsäure N.N-Dimethyl-p-phenylendiamin.

2. Hydrazinoderivate des 3-Amino-toluols $C_7H_9N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$.

4-Benzylhydrazino-3-amino-toluol, N'-Benzyl-N-[2-amino-4-methyl-phenyl]-hydrazin $C_{14}H_{17}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 4-Benzalhydrazino-3-amino-toluol (s. u.) mit Natriumamalgam und siedendem Alkohol (FRANZEN, MONDLANGE, *A.* **414**, 194). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 87°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln mit gelber Farbe. — Zersetzt sich beim Aufbewahren. Die alkoh. Lösung gibt mit verd. Mineralsäuren fuchsinrote Färbungen.

CH_3 / NH_2 / $NH \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$

4-Benzalhydrazino-3-amino-toluol, Benzaldehyd-[2-amino-4-methyl-phenylhydrazon] $C_{14}H_{15}N_3 = H_2N \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot NH \cdot N{:}CH \cdot C_6H_5$. *B.* Neben N'-Benzyl-N-[2-amino-4-methyl-phenyl]-hydrazin-N'-sulfonsäure bei der Reduktion von Benzaldehyd-[2-nitro-4-methyl-phenylhydrazon] mit $Na_2S_2O_4$-Lösung und alkoh. Ammoniak (FRANZEN, MONDLANGE, *A.* **414**, 191, 193). — Goldgelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 167°. Löslich in heißem Wasser. — Beim Eintragen einer heißen alkoholischen Lösung in kalte verdünnte Salzsäure entsteht 5-Methyl-2-phenyl-benzimidazol.

N'-Benzyl-N-[2-amino-4-methyl-phenyl]-hydrazin-N'-sulfonsäure $C_{14}H_{17}O_3N_3S = H_2N \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot NH \cdot N(SO_3H) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — $NaC_{14}H_{16}O_3N_3S$. Hellgelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 211° (FRANZEN, MONDLANGE, *A.* **414**, 191). Ziemlich schwer löslich in heißem Wasser. Gibt beim Kochen mit verd. Schwefelsäure 5-Methyl-2-phenyl-benzimidazol.

b) Hydrazinoderivate der Monoamine $C_nH_{2n-11}N$.

4-[Dibenzoylmethylen-hydrazino]-1-benzamino-naphthalin, 4-Benzamino-naphthyl-(1)-hydrazon des Diphenyltriketons $C_{32}H_{23}O_3N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Einw. von äther. Salzsäure auf den 1-Benzamino-naphthalin-(4)-diazoäther der Enolform des Acetyldibenzoylmethans (Syst. No. 2203) (DIMROTH, LEICHTLIN, FRIEDEMANN, *B.* **50**, 1542). — Braungelbe Krystalle (aus Eisessig). F: 225° bei raschem Erhitzen.

$NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ / $NH \cdot N{:}C(CO \cdot C_6H_5)_2$

2. Hydrazinoderivate der Diamine.

α-Benzalhydrazino-4.4'-bis-dimethylamino-diphenylmethan, N'-Benzal-N-[4.4'-bis-dimethylamino-benzhydryl]-hydrazin $C_{24}H_{28}N_4 = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2CH \cdot NH \cdot N{:}CH \cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Reduktion von 4.4'-Bis-dimethylamino-benzophenon-benzalhydrazon mit Natriumamalgam und absol. Alkohol (CURTIUS, KOF, *J. pr.* [2] **86**, 123). — Nadeln (aus Alkohol). F: 143°. Die Lösung in Eisessig ist blau; die Lösungen in Alkohol und Benzol werden beim Aufbewahren rot. — Liefert bei der Einw. von kalter verdünnter Salzsäure Benzaldehyd und N.N'-Bis-[4.4'-bis-dimethylamino-benzhydryl]-hydrazin.

N.N'-Bis-[4.4'-bis-dimethylamino-benzhydryl]-hydrazin $C_{34}H_{44}N_6$ = $[(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2CH\cdot NH\cdot NH\cdot CH[C_6H_4\cdot N(CH_3)_2]_2$. *B.* Durch Reduktion von 4.4'-Bis-dimethylamino-benzophenon-hydrazon mit Natriumamalgam und absol. Alkohol oder mit Aluminiumamalgam und feuchtem Äther (CURTIUS, KOF, *J. pr.* [2] **86**, 122, 123). Bei der Einw. von verd. Salzsäure auf α-Benzalhydrazino-4.4'-bis-dimethylamino-diphenylmethan (C., K., *J. pr.* [2] **86**, 124). — Krystalle (aus Benzol oder Chloroform). F: 285°. Löslich in Eisessig und in verd. Schwefelsäure mit blauer Farbe. — Zersetzt sich beim Kochen mit verd. Schwefelsäure unter Abspaltung von Hydrazin.

M. Hydrazino-oxo-amine.

8-Hydrazino-1-amino-anthrachinon $C_{14}H_{11}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. Rotbraunes Pulver. Löslich in Anilin mit roter, in Nitrobenzol mit brauner, in konz. Schwefelsäure mit brauner Farbe (Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D. R. P. 301554; *C.* **1918** I, 150; *Frdl.* **13**, 409).

$H_2N\cdot NH$ NH_2
CO
CO

XII. Azo-Verbindungen.

A. Mono-azo-derivate der Kohlenwasserstoffe.

1. Verbindungen $C_nH_{2n-6}N_2 = C_nH_{2n-7}\cdot N:NH$.

1. Phenyldiimid $C_6H_6N_2 = C_6H_5\cdot N:NH$.

Äthyl-phenyl-diimid, Äthanazobenzol, Benzolazoäthan $C_8H_{10}N_2 = C_6H_5\cdot N:N\cdot C_2H_5$ *(S. 7)*. Kp_{20}: 82,5—83° (korr.) (STOBBE, NOWAK, *B.* **46**, 2902). Absorptionsspektrum in Alkohol: ST., N., *B.* **46**, 2897; **47**, 578.

Diphenyldiimid, Azobenzol $C_{12}H_{10}N_2 = C_6H_5\cdot N:N\cdot C_6H_5$ *(S. 8)*.

Bildung. Beim Überleiten von Nitrobenzol über Bariumoxyd bei 225—230°, neben anderen Produkten (ZEREWITINOW, OSTROMYSSLENSKI, *B.* **44**, 2405). Über die Bildung aus Nitrobenzol bei der Reduktion mit Ferrosulfat und Natronlauge unter verschiedenen Bedingungen vgl. ALLEN, *J. phys. Chem.* **16**, 131. Azobenzol entsteht aus Nitrobenzol durch Erhitzen mit Fe_3O_4 und starker Natronlauge auf 145° (Höchster Farbw., D. R. P. 245081; *C.* **1912** I, 1268; *Frdl.* **10**, 125). Beim Erhitzen von Nitrobenzol mit Magnesium und Äthyljodid in Gegenwart von etwas Jod in Benzol (ODDO, *G.* **41** I, 294) oder in Äther (HEPWORTH, *Soc.* **117**, 1008). In geringer Menge bei der Reduktion von Nitrobenzol mit Zinkstaub in Eisessig (KRÖSCHE, *C.* **1915** II, 1186). Durch Reduktion von Nitrobenzol beim Erhitzen mit Sägemehl und 60%iger Natronlauge auf 110—140° (Chemikalienwerk Griesheim, D. R. P. 225245; *C.* **1910** II, 932; *Frdl.* **9**, 1180) oder mit Melasse, Solventnaphtha und 35%iger Natronlauge auf 140—150° (Ch. Griesheim, D. R. P. 228722; *C.* **1910** II, 1842; *Frdl.* **10**, 124). Aus Nitrosobenzol und Phenylisocyanat in Äther im Einschlußrohr bei 120° (STAUDINGER, ENDLE, *B.* **50**, 1044). Neben anderen Produkten aus Nitrosobenzol und Phenylmagnesiumbromid in Äther (WIELAND, ROSEEU, *B.* **45**, 498). Über die Bildung von Azobenzol aus Nitrosobenzol, Azoxybenzol oder β-Phenylhydroxylamin bei der Einw. von gärender Hefe vgl. NEUBERG, WELDE, *Bio. Z.* **67**, 21, 22, 23. Kinetik der Bildung aus Hydrazobenzol in alkoh. Lösung bei 140—150°: STIEGLITZ, CURME, *B.* **46**, 911; C., *Am. Soc.* **35**, 1160; in Benzol-Lösung bei 155°: C., *Am. Soc.* **35**, 1165. Azobenzol entsteht beim Kochen von Triphenylhydrazin oder N-Phenyl-N'.N'-di-p-tolyl-hydrazin mit Xylol (WIE., REVERDY, *B.* **48**, 1113). Bei gleichzeitiger Einw. von Licht und Luft auf Anilin (GIBBS, *C.* **1910** II, 558; vgl. GI., *Am. Soc.* **34**, 1203). Aus Phenyldichloramin bei der Einw. von Kupferpulver, Natriumhydroxyd, Natriumthiosulfat, alkoh. Ammoniak, wäßrig-alkoholischer Kaliumjodid-Lösung oder Anilin (GOLDSCHMIDT, *B.* **46**, 2733). — Zur *Darstellung* durch elektrolytische Reduktion von Nitrobenzol in verd. Natronlauge vgl. a. Ges. f. chem. Ind. Basel, D. R. P. 297019; *C.* **1917** I, 716; *Frdl.* **13**, 227. Zur technischen Darstellung vgl. ferner COHN in F. ULLMANN, Enzyklopädie der technischen Chemie, 2. Aufl. Bd. II [Berlin 1928], S. 20.

Physikalische Eigenschaften. F: 68,1° (BOGOJAWLENSKI, SSACHAROW, zit. nach HASSELBLATT, *Ph. Ch.* **83**, 3), 68,5° (PASCAL, NORMAND, *Bl.* [4] **13**, 155). Krystallisationsgeschwindigkeit: PADOA, *G.* **48** II, 146; *R. A. L.* [5] **28** II, 240; H., *Ph. Ch.* **83**, 35. D^{25}: 1,190 (KRÖBER, *Ph. Ch.* **93**, 648); $D^{87}_{(flüssig)}$: 1,0498 (VANSTONE, *Soc.* **103**, 1837). Molekularrefraktion bei 72°: DUVAL, *C. r.* **153**, 875. Absorptionsspektrum von Azobenzol s. S. 219. Magnetische Susceptibilität: PASCAL, *Bl.* [4] **9**, 83. Orientierung der Krystalle im magnetischen Feld: ARMSTRONG, RODD, *C.* **1914** II, 927.

Azobenzol löst sich bei 20—25° in Wasser zu ca. 0,03%, in Pyridin zu ca. 76%, in 50%igem wäßrigen Pyridin zu ca. 17% (DEHN, *Am. Soc.* **39**, 1400). Löst sich in wäßr. Lösungen von Natriumbenzoat, Natriumphenolat (NEUBERG, *Bio. Z.* **76**, 125, 128) und Natriumdesoxycholat (WIELAND, SORGE, *H.* **97**, 25). Krystallisationsgeschwindigkeit der Gemische von

Azobenzol mit Benzalanilin und Benzylanilin: HASSELBLATT, *Ph. Ch.* **83**, 35. Thermische Analyse der binären Gemische mit Jod: OLIVARI, *R. A. L.* [5] **20** I, 472; mit Antimontribromid (Eutektikum bei 52,7° und 59,5 Mol-% Azobenzol; unbeständige Verbindung mit 4 Mol $SbBr_3$): VANSTONE, *Soc.* **105**, 1499; thermische Analyse der Gemische mit Antimontrichlorid s. u. bei additionellen Verbindungen. Thermische Analyse der binären Gemische mit Dibenzyl (Eutektikum bei 47,6° und 27,5 Gew.-% Azobenzol), Stilben (lückenlose Mischkrystallreihe; kein Temperaturminimum), Tolan (Eutektikum bei 56,8° und 42 Gew.-% Azobenzol) und Hydrazobenzol (Eutektikum bei 60° und 79 Gew.-% Azobenzol): PASCAL, NORMAND, *Bl.* [4] **13**, 155; mit 4.4'-Dimethoxy-stilben (Eutektikum bei 67,6° und 98,8 Gew.-% Azobenzol), p.p'-Azotoluol, β.β'-Azonaphthalin und Benzolazo-β-naphthalin: P., N., *Bl.* [4] **13**, 880. Thermische Analyse der binären Gemische mit Cinnamalacetophenon (Eutektikum bei ca. 55°): GIUA, *G.* **46** I, 296; mit Benzil (Eutektikum bei 51° und 60,7 Mol-% Azobenzol), Benzoin (Eutektikum bei 63,8° und 93,3 Mol-% Azobenzol): VANSTONE, *Soc.* **103**, 1829. Thermische Analyse der binären Gemische mit Benzalanilin (Eutektikum bei 38,2° und 22,5 Gew.-% Azobenzol): PASCAL, NORMAND, *Bl.* [4] **13**, 209; HASSELBLATT, *Ph. Ch.* **83**, 32; mit Benzylanilin (Eutektikum bei 24,7° und 23,5 Gew.-% Azobenzol): P., N., *Bl.* [4] **13**, 213, (Eutektikum bei 26,5° und 19% Azobenzol): ISAAC, *C.* **1910** II, 1703; mit Diphenylamin (Eutektikum bei 32° und ca. 40 Gew.-% Azobenzol): GIUA, CHERCHI, *G.* **49** II, 276; mit Azoxybenzol: HARTLEY, STUART, *Soc.* **105**, 312. Dampfdruck von Lösungen in Benzol und Alkohol bei 75°: INNES, *Soc.* **113**, 430, 435. Dichte von Lösungen in verschiedenen organischen Flüssigkeiten: TYRER, *Soc.* **97**, 2630; DUVAL, *Bl.* [4] **11**, 57; KRÖBER, *Ph. Ch.* **93**, 660; Dichte einiger Gemische von Azobenzol und Palmitinsäure: KR., *Ph. Ch.* **93**, 667. Geschwindigkeit der Diffusion von Azobenzol in Alkohol: ÖHOLM, *C.* **1913** I, 1650; von festem Dibenzyl und festem Stilben in festes Azobenzol: TAMMANN, *C.* **1919** I, 783. LUDWIG-SORETsches Phänomen in Azobenzol-Dibenzyl-Mischkrystallen: WESSELS, *Ph. Ch.* **87**, 251. Brechungsindices von Azobenzol-Lösungen in Äthylenbromid, Cyclohexan, Benzol, Nitrobenzol, Phenol, Eisessig und Pyridin: DUVAL, *C. r.* **153**, 875; *Bl.* [4] **11**, 57. Absorptionsspektrum von Azobenzol-Dampf im sichtbaren und ultravioletten Gebiet: PURVIS, *Soc.* **105**, 594. Absorptionsspektrum im sichtbaren und ultravioletten Gebiet in alkoh. Lösung: CRYMBLE, STEWART, WRIGHT, *B.* **43**, 1189; KEHRMANN, HEMPEL, *B.* **50**, 857; BALY, HAMPSON, *Soc.* **107**, 250; in konz. Schwefelsäure: K., HE., *B.* **50**, 859; B., HA., *Soc.* **107**, 250; vgl. a. K., *B.* **48**, 1934; zum Absorptionsspektrum in rauchender Schwefelsäure, alkoh. Schwefelsäure, alkoh. Salzsäure und Eisessig vgl. K., HE., *B.* **50**, 861; K., *B.* **48**, 1934. Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Chloroform: PURVIS, MCCLELAND, *Soc.* **101**, 1519. Quantitative Bestimmung der Lichtabsorption alkoh. Azobenzol-Lösungen sowie kolloidaler Lösungen von Azobenzol in stark verdünntem Alkohol und stark verdünnter wäßrig-alkoholischer Kalilauge: PIHLBLAD, *Ph. Ch.* **81**, 424; *C.* **1918** II, 93. Lichtabsorption der Lösungen von Azobenzol im Gemisch mit Methylenblau bezw. Helianthin: RUFF, *Ph. Ch.* **76**, 55, 57. Gültigkeit des BEERschen Gesetzes für Azobenzol-Lösungen in Alkohol und verdünntem Alkohol: STEWART, WRIGHT, *B.* **44**, 2823. Elektrische Doppelbrechung von Lösungen in Benzol: LIPPMANN, *Z. El. Ch.* **17**, 15.

Chemisches Verhalten. Azobenzol liefert bei der Oxydation mit konz. Wasserstoffperoxyd in Essigsäure Azoxybenzol (ANGELI, *R. A. L.* [5] **19** I, 794). Liefert bei kurzer Reduktion mit Wasserstoff und kolloidalem Palladium in verd. Alkohol Hydrazobenzol; bei längerer Einw. entsteht Anilin (SKITA, *B.* **45**, 3312). Gibt beim Kochen mit Stannochlorid und Salzsäure Benzidin (BARNES, *Chem. N.* **119**, 13). Liefert mit Thionylchlorid bei 180—200° 2.2'-Dichlor-azobenzol, 4.4'-Dichlor-azobenzol und andere Produkte (H. MEYER, *M.* **36**, 729). Bei der Einw. einer Lösung von 4-Phenyl-benzophenon-kalium in Äther entsteht eine Additionsverbindung aus je 1 Mol Azobenzol und Dikalium-hydrazobenzol (s. S. 220) (SCHLENK, APPENRODT, MICHAEL, THAL, *B.* **47**, 485). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist goldgelb; die Lösung in rauchender Schwefelsäure (25% SO_3) ist in dicker Schicht tiefrot, in dünner Schicht grünstichig gelb und wird beim Aufbewahren gelb (KEHRMANN, *B.* **48**, 1934). — Bestimmung von Azobenzol neben Anilin, Hydrazobenzol, Azoxybenzol und Nitrobenzol: ALLEN, *J. phys. Chem.* **16**, 139.

Salze und additionelle Verbindungen des Azobenzols. $C_{12}H_{10}N_2 + 2HCl$. Hellorange. F: 64° bis 65° (EPHRAIM, HOCHULI, *B.* **48**, 633). Dampfdruck von Chlorwasserstoff über dem Dihydrochlorid zwischen 0° und 57°: E., H. — $C_{12}H_{10}N_2 + HClO_4$. Gelbe, bläulich glänzende Tafeln. Verpufft bei 208° (K. A. HOFMANN, METZLER, HÖBOLD, *B.* **43**, 1083). Wird durch Wasser hydrolysiert. — $C_{12}H_{10}N_2 + HNO_3$. Sehr unbeständige rote Krystalle (REDDELIEN, *J. pr.* [2] **91**, 241). — $C_{12}H_{10}N_2 + 4SbCl_3$. F: 81° (VANSTONE, *Soc.* **105**, 1498). Liefert je ein Eutektikum mit Azobenzol bei 50,5° und 56 Mol-% Azobenzol und mit Antimontrichlorid bei 66° und 5 Mol-% Azobenzol. — Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol $C_{12}H_{10}N_2 + 2C_6H_3O_6N_3$. Orangefarbene Platten. F: 131—132° (K. A. HOFMANN, KIRMREUTHER, *B.* **43**, 1767). Löslich in Alkohol, Äther und Benzol mit gelber Farbe. Verpufft bei starkem Erhitzen. — Über ein unbeständiges Azobenzol-pikrat vgl. R., *J. pr.* [2] **91**, 242. —

Additionsverbindung aus Azobenzol und Dikalium-hydrazobenzol $C_{12}H_{10}N_2 + C_6H_5 \cdot NK \cdot NK \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Azobenzol und 4-Phenyl-benzophenon-kalium (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 291) in Äther (SCHLENK, APPENRODT, MICHAEL, THAL, *B.* **47**, 485). Dunkelviolett. Oxydiert sich sofort an der Luft unter Bildung von Azobenzol. Liefert bei Einw. von Wasser Azobenzol und Hydrazobenzol. Beim Einleiten von Kohlendioxyd in die Suspension in Äther erhält man Azobenzol und Hydrazobenzol-N.N'-dicarbonsäure.

Benzolazoformaldehydanil $C_{13}H_{11}N_3 = C_6H_5 \cdot N:N \cdot CH:N \cdot C_6H_5$. *B.* Aus β-Phenyliminomethyl-phenylhydrazin bei der Oxydation mit Quecksilberoxyd in Benzol (BUSCH, DIETZ, *J. pr.* [2] **91**, 327). — Bräunlichrote Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 62—63°. Sehr leicht löslich in Benzol, leicht in den meisten anderen Lösungsmitteln außer in Petroläther. — Zersetzt sich beim Aufbewahren. Zerfällt in alkoh. Lösung unter Bildung von N.N'-Diphenyl-formamidin.

Benzolazo-formaldoxim $C_7H_7ON_3 = C_6H_5 \cdot N:N \cdot CH:N \cdot OH$ *(S. 13). B.* Aus der höherschmelzenden und aus der niedrigerschmelzenden Form des Glyoxylsäure-phenylhydrazons beim Behandeln mit salpetriger Säure (BUSCH, ACHTERFELDT, SEUFERT, *J. pr.* [2] **92**, 35; B., MEUSSDÖRFFER, *J. pr.* [2] **75**, 134).

N.N'-Diphenyl-formazan, N.N'-Diphenyl-formazylwasserstoff, Formazylwasserstoff $C_{13}H_{12}N_4 = C_6H_5 \cdot N:N \cdot CH:N \cdot NH \cdot C_6H_5$ *(S. 13). B.* Beim Kochen von Dichloressigsäure-anilid mit Phenylhydrazin bei Gegenwart von Pyridin oder Kaliumcarbonat in Alkohol (BUSCH, ACHTERFELDT, SEUFERT, *J. pr.* [2] **92**, 38). Aus Glyoxylsäure-phenylhydrazon und Phenylhydrazin in alkoh. Essigsäure unter Luftzutritt (B., A., S., *J. pr.* [2] **92**, 39). Bei der Einw. von Phenylhydrazin auf eine essigsaure alkoholische Lösung von 3.6-Diamino-1.2.4.5-tetrazin (Syst. No. 4132) (PONZIO, GASTALDI, *G.* **44** I, 263). — Ziegelrote metallglänzende Prismen mit 1 H_2O (aus verd. Alkohol). Schmilzt wasserfrei bei 120°; sehr schwer löslich in Wasser mit gelber Farbe (P., G.). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blau und wird beim Verdünnen mit Wasser rot (P., G.). — $C_{13}H_{12}N_4 + HCl$. Dunkelamethystfarbene, metallisch glänzende Krystalle. F: 164° (Zers.) (P., G.). Schwer löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser. Wird durch Wasser hydrolysiert.

Benzolazo-acetaldoxim $C_8H_9ON_3 = C_6H_5 \cdot N:N \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_3$ *(S. 14). B.* Aus Brenztraubensäure-phenylhydrazon beim Behandeln mit salpetriger Säure (BUSCH, ACHTERFELDT, SEUFERT, *J. pr.* [2] **92**, 37).

Benzoyl-phenyl-diimid, Benzoylazophenyl $C_{13}H_{10}ON_2 = C_6H_5 \cdot N:N \cdot CO \cdot C_6H_5$ *(S. 16). B.* Bei der Einw. von alkoh. Salzsäure auf das Peroxyd des Benzaldehyd-phenylhydrazons (S. 32) in Äther, neben anderen Produkten (BUSCH, DIETZ, *B.* **47**, 3283). — Absorptionsspektrum der alkoh. Lösung im sichtbaren und ultravioletten Gebiet: MERRIMAN, *Soc.* **103**, 1848. — Gibt mit Benzaldehyd-phenylhydrazon in Äther + Aceton in Gegenwart von etwas Eisessig 2.3-Diphenyl-1-benzal-4-benzoyl-tetrazan (B., KUNDER, *B.* **49**, 2351).

Benzolazo-benzaldehydanil, ω-Benzolazo-ω-phenylimino-toluol $C_{19}H_{15}N_3 = C_6H_5 \cdot N:N \cdot C(C_6H_5):N \cdot C_6H_5$. *B.* Aus β-[α-Phenylimino-benzyl]-phenylhydrazin bei der Oxydation mit Quecksilberoxyd in warmem Alkohol (BUSCH, RUPPENTHAL, *B.* **43**, 3009). — Rotbraune Nadeln (aus Alkohol). F: 101—102°. Sehr leicht löslich in Benzol und heißem Alkohol, leicht in Petroläther.

Benzolazo-benzaldoxim $C_{13}H_{11}ON_3 = C_6H_5 \cdot N:N \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C_6H_5$ *(S. 16). B.* Benzolazo-benzaldoxim (im Original irrtümlich Benzolazo-formaldoxim genannt) entsteht aus Benzaldehyd-[N-nitroso-phenylhydrazon] beim Behandeln mit Natriumäthylat (BUSCH, KUNDER, *B.* **49**, 323; B., Priv.-Mitt.).

$N^a.N^h$-Diphenyl-N^h-benzoyl-C-phenyl-formazan, a.h-Diphenyl-h-benzoylformazylbenzol $C_{26}H_{20}ON_4 = C_6H_5 \cdot N:N \cdot C(C_6H_5):N \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_5$. *B.* Die niedrigerschmelzende Form entsteht beim Behandeln von 2.3-Diphenyl-1-benzal-4-benzoyl-tetrazan mit konz. Ammoniak in Alkohol bei 50—60°; daneben entsteht zuweilen auch die höherschmelzende Form (BUSCH, KUNDER, *B.* **49**, 2353). Die niedrigerschmelzende Form entsteht zum Teil aus der höherschmelzenden beim Kochen mit Alkohol (B., K.). — a) Niedrigerschmelzende Form. Schwarzrote, bläulichrot durchscheinende Prismen. F: 139°. — b) Höherschmelzende Form. Orangerote Prismen. F: 146—147° (Zers.). — Beide Formen sind leicht löslich in Chloroform und Benzol, löslich in Äther und Aceton, schwer löslich in Alkohol. — Beide Formen zeigen das gleiche chemische Verhalten. Bei der Reduktion mit Zinkstaub und warmer Schwefelsäure erhält man α-Benzoyl-phenylhydrazin und β-Benzoylphenylhydrazin. Beim Behandeln mit alkoh. Salzsäure entsteht α-Benzoyl-phenylhydrazin. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist grünlichblau.

[2-Nitro-benzoyl]-phenyl-diimid, [2-Nitro-benzoyl]-azo-phenyl $C_{13}H_9O_3N_3 = C_6H_5 \cdot N:N \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Beim Einleiten von Stickoxyden in eine Suspension von

β-[2-Nitro-benzoyl]-phenylhydrazin in Äther (GASTALDI, *G.* **41** II, 319). — Rote Nadeln (aus Ligroin). F: 89°. — Liefert beim Behandeln mit Phenylhydrazin in Äther β-[2-Nitro-benzoyl]-phenylhydrazin.

[3-Nitro-benzoyl]-phenyl-diimid, [3-Nitro-benzoyl]-azo-phenyl $C_{13}H_9O_3N_3$ = $C_6H_5 \cdot N:N \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Beim Einleiten von Stickoxyden in eine Suspension von β-[3-Nitro-benzoyl]-phenylhydrazin in Äther (GASTALDI, *G.* **41** II, 321). — Dunkelrote Blättchen (aus Aceton). F: 117°. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Äther, löslich in kaltem Benzol und Chloroform, leicht löslich in heißem Aceton. — Liefert mit Phenylhydrazin in Benzol β-[3-Nitro-benzoyl]-phenylhydrazin.

[4-Nitro-benzoyl]-phenyl-diimid, [4-Nitro-benzoyl]-azo-phenyl $C_{13}H_9O_3N_3$ = $C_6H_5 \cdot N:N \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Beim Einleiten von Stickoxyden in eine Suspension von β-[4-Nitro-benzoyl]-phenylhydrazin in Äther (GASTALDI, *G.* **41** II, 321). — Rote Blättchen (aus Aceton). F: 136°. Fast unlöslich in kaltem Alkohol und Äther, schwer löslich in Ligroin, sehr leicht in Chloroform. — Liefert in Benzol-Lösung mit Phenylhydrazin β-[4-Nitro-benzoyl]-phenylhydrazin.

Benzolazo-oximinoessigsäuremethylester $C_9H_9O_3N_3 = C_6H_5 \cdot N:N \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Entsteht in geringer Menge aus der höherschmelzenden Form des Glyoxylsäure-methylester-phenylhydrazons beim Behandeln mit Natriumnitrit und wäßrig-alkoholischer Salzsäure unter Kühlung (BUSCH, ACHTERFELDT, SEUFERT, *J. pr.* [2] **92**, 35). — Rubinrote Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 136°. Ziemlich leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln außer in Petroläther. Löslich in konz. Salzsäure mit blauvioletter, allmählich verschwindender Farbe.

β-[N.N′-Diphenyl-formazyl]-α-methyl-acrylsäure, β-Formazyl-α-methyl-acrylsäure $C_{17}H_{16}O_2N_4 = \frac{C_6H_5 \cdot N:N}{C_6H_5 \cdot NH \cdot N} > C \cdot CH:C(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Aus 1 Mol trans-α-Methyl-glutaconsäure und 2 Mol Benzoldiazoniumchlorid in schwach essigsaurer Lösung unter Kühlung (HENRICH, *A.* **376**, 150). — Dunkle Nadeln (aus Alkohol). F: 193° (Zers.). Leicht löslich in heißem Alkohol, Äther, Benzol, Eisessig und Pyridin, schwer in Ligroin und Petroläther. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist dunkelblaugrün. — Silbersalz. Rotbraun. Schwer löslich.

N-Phenyl-diimid-N′-carbonsäure, Benzolazoameisensäure, „Phenylazo-carbonsäure“, „Benzoldiazocarbonsäure“ $C_7H_6O_2N_2 = C_6H_5 \cdot N:N \cdot CO_2H$ *(S. 23).* Das Kaliumsalz liefert beim Kochen mit Benzaldehyd in verd. Alkohol β-Benzoyl-phenylhydrazin (ANGELI, *R. A. L.* [5] **26** I, 97; *G.* **47** I, 222).

Äthylester $C_9H_{10}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot N:N \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 23).* *B.* Beim Behandeln von Phenylhydrazin-β-carbonsäureäthylester mit Natriumnitrit in wäßrig-alkoholischer Schwefelsäure bei 60—70° (BUSCH, LIMPACH, *B.* **44**, 1582). — Kp_{24}: 130—132°. Ist mit Wasserdampf flüchtig. — Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub in Alkohol + Eisessig bei 20° Phenylhydrazin-β-carbonsäureäthylester.

Amid $C_7H_7ON_3 = C_6H_5 \cdot N:N \cdot CO \cdot NH_2$ *(S. 23).* *B.* Man behandelt Benzolazoxy-ameisensäureamid in Äther erst mit Aluminiumamalgam und dann mit Quecksilberoxyd (ANGELI, *R. A. L.* [5] **26** I, 210; *G.* **47** I, 217). — Ultraviolettes Absorptionsspektrum der Lösung: HANTZSCH, LIFSCHITZ, *B.* **45**, 3021. — Liefert bei wochenlanger Einw. von Wasserstoffperoxyd in essigsaurer Lösung bei 40—45° Benzolazoxyameisensäureamid (A., *R. A. L.* [5] **26** I, 101, 207; *G.* **47** I, 213, 226).

Benzolazoameisensäure-diphenylamid $C_{19}H_{15}ON_3 = C_6H_5 \cdot N:N \cdot CO \cdot N(C_6H_5)_2$. *B.* Aus 1.4.4-Triphenyl-semicarbazid in Alkohol durch Oxydation mit Eisenchlorid (v. MEYER, NICOLAUS, *J. pr.* [2] **82**, 528). — Hellrote Nadeln. F: 138°. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist tiefrot und wird auf Zusatz von Wasser entfärbt.

Benzolazoameisensäure-[naphthyl-(1)-amid] $C_{17}H_{13}ON_3 = C_6H_5 \cdot N:N \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_7$. *B.* Aus 1-Phenyl-4-[naphthyl-(1)]-semicarbazid in Essigsäure durch Oxydation mit Ferrichlorid (OLIVERI-MANDALÀ, *G.* **44** I, 664). — Orangegelbe Krusten (aus Alkohol). Beginnt bei 170° sich zu zersetzen, schmilzt bei 183—184°. Sehr leicht löslich in heißem Eisessig, schwer in Äther, Benzol und kaltem Alkohol.

Benzolazoformhydroxamsäure $C_7H_7O_2N_3 = C_6H_5 \cdot N:N \cdot CO \cdot NH \cdot OH$ oder $C_6H_5 \cdot N:N \cdot C(OH):N \cdot OH$. *B.* Aus dem Benzoldiazoniumsalz des Trinitromethans (Syst. No. 2193) beim Behandeln mit feuchtem Äther unter Kühlung (PONZIO, *G.* **45** II, 24). — Nadeln (aus Alkohol). F: 84—85°. Löslich in Äther, Benzol und Chloroform, schwer löslich in kaltem Wasser und Ligroin, sehr schwer in kaltem Petroläther; unlöslich in kalten Alkalien. — Reduziert in der Kälte langsam ammoniakalische Silberlösung und FEHLINGsche Lösung. Liefert bei der

Reduktion mit Zink und Essigsäure oder mit Aluminiumamalgam Phenylhydrazin. Gibt beim Behandeln mit Salpetersäure (D: 1,52) auf dem Wasserbad 4-Nitro-benzolazoformhydroxamsäure. Beim Kochen mit Natronlauge, Barytwasser oder Alkalicarbonaten entsteht Phenylazid; beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure im Einschlußrohr auf 170—180° erhält man außerdem noch Anilin.

Benzolazoameisensäure-phenylhydrazid bezw. **N.N'-Diphenyl-C-oxy-formazan, N.N'-Diphenyl-formazylalkohol** $C_{13}H_{12}ON_4$ = C_6H_5·N:N·CO·NH·NH·C_6H_5 bezw. C_6H_5·N:N·C(OH):N·NH·C_6H_5, Diphenylcarbazon *(S. 24)*. Die Lösung des Kaliumsalzes gibt mit verd. Salzsäure oder Essigsäure zunächst eine violettrote Trübung, die sich rasch zum orangegelben Diphenylcarbazon zusammenballt (BAMBERGER, *B.* **44**, 3752).

3-[N.N'-Diphenyl-formazyl-methylen]-d-campher, 3-Formazylmethylen-d-campher $C_{24}H_{26}ON_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Einw. von 2 Mol Benzoldiazoniumchlorid-Lösung auf das Natriumsalz der β-[d-Campheryliden-(3)]-propionsäure in Wasser (RUPE, BURCKHARDT, *B.* **49**, 2562). — Rotes amorphes Pulver. F: 152—154°. Leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln; unlöslich in Alkalien und Carbonaten. Löslich in konz. Schwefelsäure mit blaugrüner Farbe, die beim Erwärmen in Braun übergeht; beim Eingießen in Wasser fällt ein gelbgrünes Produkt aus.

C_6H_5·N:N>C·CH:C<C_8H_{14}>
C_6H_5·NH·N   OC

γ-Benzolazo-α-phenylhydrazono-glutaconsäurediäthylester ($\alpha.\gamma$-**Bis-benzolazo-glutaconsäurediäthylester**) $C_{21}H_{22}O_4N_4$ = C_6H_5·N:N·C(CO_2·C_2H_5):CH·C(CO_2·C_2H_5):N·NH·C_6H_5 *(S. 31)*. Rhombisch sphenoidisch (HENRICH, *A.* **376**, 134).— {Durch Erhitzen über den Schmelzpunkt ... (Syst. No. 3784) (H., TH.)}; die gleiche Verbindung entsteht auch beim Kochen mit Methanol, Eisessig oder Pyridin. — Wird durch konz. Schwefelsäure oder Salpetersäure tiefblau gefärbt und löst sich dann mit dunkelgrüner Farbe, die bald in Rotbraun übergeht.

N-Phenyl-diimid-N'-sulfonsäure, Benzoldiazosulfonsäure, $C_6H_6O_3N_2S$ = C_6H_5·N:N·SO_3H.

a) Labile Form $C_6H_6O_3N_2S$ *(S. 33)*. — $KC_6H_5O_3N_2S + H_2O$. Bei der Einw. von Natriumarsenit oder von einem Gemisch von Natriumsulfid und Kaliumcyanid entsteht Benzol (GUTMANN, *B.* **45**, 826).

b) Stabile Form $C_6H_6O_3N_2S$ *(S. 34)*. Absorptionsspektrum der wäßr. Lösung im sichtbaren und ultravioletten Gebiet: HANTZSCH, LIFSCHITZ, *B.* **45**, 3028. — Beim Einleiten von Chlor in die eiskalte wäßrige Lösung entsteht Benzoldiazoniumchlorid (SCHMIDT, *J. pr.* [2] **85**, 239).

Azoverbindungen, die systematisch von Substitutionsprodukten des Phenyldiimids als funktionelle Derivate abzuleiten sind.

4.4'-Difluor-azobenzol $C_{12}H_8N_2F_2$ = C_6H_4F·N:N·C_6H_4F. *B.* Aus 4-Fluor-1-nitrosobenzol und 4-Fluor-anilin in Eisessig (RINKES, *C.* **1914** II, 1432). — E: 101,1°.

2.2'-Dichlor-azobenzol $C_{12}H_8N_2Cl_2$ = C_6H_4Cl·N:N·C_6H_4Cl *(S. 35)*. *B.* Aus Azobenzol und Thionylchlorid im Einschlußrohr bei 180—200°, neben 4.4'-Dichlor-azobenzol und anderen Produkten (H. MEYER, *M.* **36**, 729).

2-Chlor-benzolazoformhydroxamsäure $C_7H_6O_2N_3Cl$ = C_6H_4Cl·N:N·CO·NH·OH. *B.* Aus dem 2-Chlor-benzoldiazoniumsalz des Trinitromethans beim Behandeln mit feuchtem Äther (PONZIO, *G.* **46** II, 57). — Nadeln (aus Petroläther). F: 71°. Löslich in Aceton, Äther, Chloroform, Benzol und warmem Ligroin, leicht löslich in warmem Alkohol. — Verhalten gegen heiße Natronlauge: P.

N-[2-Chlor-phenyl]-diimid-N'-sulfonsäure, 2-Chlor-benzol-diazosulfonsäure-(1) $C_6H_5O_3N_2ClS$ = C_6H_4Cl·N:N·SO_3H *(S. 35)*. Absorptionsspektrum der wäßr. Lösung des labilen und des stabilen Kaliumsalzes im sichtbaren und ultravioletten Gebiet: HANTZSCH, LIFSCHITZ, *B.* **45**, 3028.

3.3'-Dichlor-azobenzol $C_{12}H_8N_2Cl_2$ = C_6H_4Cl·N:N·C_6H_4Cl *(S. 35)*. *B.* Bei trockner Destillation von 3.3'-Dichlor-azobenzol-dicarbonsäure-(2.2') mit Ätzkalk (REICH, MERKI, *Bl.* [4] **21**, 11).

4.4'-Dichlor-azobenzol $C_{12}H_8N_2Cl_2$ = C_6H_4Cl·N:N·C_6H_4Cl *(S. 36)*. *B.* Aus Azobenzol und Thionylchlorid im Einschlußrohr bei 180—200°, neben 2.2'-Dichlor-azobenzol und anderen Produkten (H. MEYER, *M.* **36**, 729). Beim Erhitzen von 4-Chlor-1-nitro-benzol mit 4-Chlor-anilin und Natriumhydroxyd auf 110—120° (BAMBERGER, HAM, *A.* **382**, 95).

N-[4-Chlor-phenyl]-diimid-N'-carbonsäureamid, [4-Chlor-benzolazo]-formamid $C_7H_6ON_3Cl = C_6H_4Cl\cdot N:N\cdot CO\cdot NH_2$ *(S. 37)*. *B.* Neben anderen Produkten aus niedrigerschmelzendem 4-Chlor-benzol-diazocyanid-(1) (s. u.) in Äther beim Behandeln mit konz. Wasserstoffperoxyd in Gegenwart von Magnesiumcarbonat oder Natriumhydroxyd bei —20° bis —14° (BAMBERGER, BAUDISCH, *B.* **45**, 2056, 2058).

[4 - Chlor - benzolazo] - ameisensäurenitril, 4 - Chlor - benzol - diazocyanid - (1) $C_7H_4N_3Cl = C_6H_4Cl\cdot N:N\cdot CN$.

a) Niedrigerschmelzende, labile Form *(S. 37)*. Beim Schütteln der Lösung in Äther mit konz. Wasserstoffperoxyd in Gegenwart von Magnesiumcarbonat bei —20° bis —14° erhält man 4-Chlor-phenylnitrosohydroxylamin und [4-Chlor-benzolazo]-formamid (Hauptprodukt); in Gegenwart von Natronlauge statt Magnesiumcarbonat entsteht die letztgenannte Verbindung fast ausschließlich (BAMBERGER, BAUDISCH, *B.* **45**, 2056).

b) Höherschmelzende, stabile Form *(S. 38)*. Wird durch Wasserstoffperoxyd in Wasser + Äther bei Gegenwart von Magnesiumcarbonat bei ca. —20° nicht verändert; bei Zimmertemperatur findet Verharzung statt (B., B., *B.* **45**, 2057).

γ-[4-Chlor-benzolazo]-α-[4-chlor-phenylhydrazono]-glutaconsäurediäthylester $C_{21}H_{20}O_4N_4Cl_2 = C_6H_4Cl\cdot N:N\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5):CH\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5):N\cdot NH\cdot C_6H_4Cl$. *B.* Aus 1 Mol Glutaconsäure-diäthylester und 2 Mol 4-Chlor-benzoldiazoniumchlorid in schwach essigsaurer, wäßrig-alkoholischer Lösung unter Kühlung (HENRICH, *A.* **376**, 145). — Orangefarbene Prismen (aus Benzol + Ligroin). F: 138°. — Beim Kochen mit Methanol, Alkohol oder Amylalkohol entsteht 1-[4-Chlor-phenyl]-5-[4-chlor-benzolazo]-pyridazon-(6)-carbonsäure-(3)-äthylester (Syst. No. 3784). — Wird durch konz. Schwefelsäure blaugrün gefärbt.

2.4 - Dichlor - azobenzol $C_{12}H_8N_2Cl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2.4-Dichlor-anilin und Nitrosobenzol in siedendem Eisessig (STIEGLITZ, GRAHAM, *Am. Soc.* **38**, 1748). — Orangefarbene Krystalle (aus Alkohol). F: 105°.

Cl
Cl·⟨ ⟩·N:N·C_6H_5

2.4 - Dichlor - benzolazoformhydroxamsäure $C_7H_5O_2N_3Cl_2 = C_6H_3Cl_2\cdot N:N\cdot CO\cdot NH\cdot OH$. *B.* Aus dem 2.4-Dichlor-benzoldiazoniumsalz des Trinitromethans (Syst. No. 2193) beim Behandeln mit feuchtem Äther (PONZIO, *G.* **46** II, 58). — Gelblich schimmernde Nadeln (aus Alkohol). F: 95°. Löslich in kaltem Chloroform und Benzol, schwer löslich in warmem Ligroin, warmem Petroläther und siedendem Wasser. — Liefert bei der Destillation mit verd. Natronlauge 2.4-Dichlor-1-azido-benzol (Ergw. Bd. V, S. 142).

2.4.6.2'.4'.6' - Hexachlor - azobenzol $C_{12}H_4N_2Cl_6$, s. nebenstehende Formel *(S. 40)*. *B.* Aus [2.4.6-Trichlor-phenyl]-dichloramin in Äther beim Behandeln mit Kaliumjodid in verd. Alkohol (GOLDSCHMIDT, *B.* **46**, 2735). — Rotbraune Nadeln. F: 188°.

Cl Cl
Cl·⟨ ⟩·N:N·⟨ ⟩·Cl
Cl Cl

γ - [2 - Brom - benzolazo] - α - [2 - brom - phenylhydrazono] - glutaconsäurediäthylester $C_{21}H_{20}O_4N_4Br_2 = C_6H_4Br\cdot N:N\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5):CH\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5):N\cdot NH\cdot C_6H_4Br$. *B.* Aus 1 Mol Glutaconsäurediäthylester und 2 Mol 2-Brom-benzoldiazoniumchlorid in schwach essigsaurer, wäßrig-alkoholischer Lösung unter Kühlung (HENRICH, *A.* **376**, 147). — Orangefarbene Krystalle (aus Ligroin). F: 143—144°. Sehr leicht löslich in Benzol und Chloroform, ziemlich schwer in kaltem Alkohol, Eisessig und Aceton, sehr schwer in Äther. — Liefert beim Kochen mit Alkohol 1-[2-Brom-phenyl]-5-[2-brom-benzolazo]-pyridazon-(6)-carbonsäure-(3)-äthylester (Syst. No. 3784). — Löslich in konz. Schwefelsäure mit graugrüner Farbe, die beim Schütteln dunkelgrün wird.

γ - [3 - Brom - benzolazo] - α - [3 - brom - phenylhydrazono] - glutaconsäurediäthylester $C_{21}H_{20}O_4N_4Br_2 = C_6H_4Br\cdot N:N\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5):CH\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5):N\cdot NH\cdot C_6H_4Br$. *B.* Aus 1 Mol Glutaconsäurediäthylester und 2 Mol 3-Brom-benzoldiazoniumchlorid in schwach essigsaurer, wäßrig-alkoholischer Lösung unter Kühlung (HENRICH, *A.* **376**, 146). — Blaßrote Krystalle (aus Benzol + Ligroin). F: 130°. — Liefert beim Erhitzen mit Alkohol 1-[3-Brom-phenyl]-5-[3-brom-benzolazo]-pyridazon-(6)-carbonsäure-(3)-äthylester (Syst. No. 3784). — Löslich in konz. Schwefelsäure mit blaugrüner Farbe, die rasch in Dunkelgrün übergeht.

4-Brom-azobenzol $C_{12}H_9N_2Br = C_6H_4Br\cdot N:N\cdot C_6H_5$ *(S. 42)*. *B.* Durch Reduktion der höherschmelzenden oder der niedrigerschmelzenden Form des 4-Brom-azoxybenzols in Äther mit Aluminiumamalgam und nachfolgende Behandlung mit Quecksilberoxyd (ANGELI, VALORI, *R. A. L.* [5] **21** I, 160). Beim Erwärmen der niedrigerschmelzenden Form des 4-Brom-azoxybenzols mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (A., V., *R. A. L.* [5] **21** I, 165).

Kinetik der Bildung aus 4-Brom-hydrazobenzol in Alkohol im Einschlußrohr bei 145°: STIEGLITZ, GRAHAM, *Am. Soc.* **38**, 1751, 1754. — Rote Schuppen (aus Alkohol). F: 89° (A., V.). — Liefert bei der Oxydation mit konz. Wasserstoffperoxyd in Essigsäure die höherschmelzende und die niedrigerschmelzende Form des 4-Brom-azoxybenzols (A., V.). Gibt beim Behandeln mit Salpetersäure (D: 1,45) 4-Brom-4′-nitro-azobenzol (A., V., *R. A. L.* [5] **21** I, 163). Beim Behandeln mit überschüssigem Brom entsteht 4.4′-Dibrom-azobenzol (A., V.).

4.4′-Dibrom-azobenzol $C_{12}H_8N_2Br_2 = C_6H_4Br\cdot N:N\cdot C_6H_4Br$ *(S. 42)*. *B.* Durch Einw. von überschüssigem Brom auf 4-Brom-azobenzol (ANGELI, VALORI, *R. A. L.* [5] **21** I, 164). — Dunkelorangegelbe Krystalle (aus Benzol). F: 204°. — Beim Behandeln der Lösung in Eisessig mit konz. Wasserstoffperoxyd bei 100° entsteht 4.4′-Dibrom-azoxybenzol.

9-Brom-9-[(4-brom-benzolazo)-brommethyl]-fluoren $C_{20}H_{13}N_2Br_3 = C_6H_4Br\cdot N:N\cdot CHBr\cdot CBr<\begin{smallmatrix}C_6H_4\\|\\C_6H_4\end{smallmatrix}$, s. S. 231.

N.N′-Bis-[4-brom-phenyl]-formazan, N.N′-Bis-[4-brom-phenyl]-formazylwasserstoff $C_{13}H_{10}N_4Br_2 = C_6H_4Br\cdot N:N\cdot CH:N\cdot NH\cdot C_6H_4Br$ *(S. 42)*. *B.* Bei der Einw. von 4-Brom-phenylhydrazin auf 3.6-Diamino-1.2.4.5-tetrazin (Syst. No. 4132) in wäßrig-alkoholischer Essigsäure (PONZIO, GASTALDI, *G.* **44** I, 267). — Rotbraune Prismen (aus verd. Alkohol). F: 114—115°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol. — $C_{13}H_{10}N_4Br_2 + HCl$. Kaffeebraunes, krystallinisches Pulver. F: 166° (Zers.). Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser. Wird durch Wasser hydrolysiert.

N^a.N^h-Bis-[4-brom-phenyl]-N^h-benzoyl-C-phenyl-formazan, a.h-Bis-[4-brom-phenyl]-h-benzoyl-formazylbenzol $C_{26}H_{18}ON_4Br_2 = C_6H_4Br\cdot N:N\cdot C(C_6H_5):N\cdot N(CO\cdot C_6H_5)\cdot C_6H_4Br$. *B.* Beim Erwärmen von 2.3-Bis-[4-brom-phenyl]-1-benzal-4-benzoyl-tetrazan (Syst. No. 2244) in Benzol oder Alkohol mit Ammoniak (BUSCH, KUNDER, *B.* **49**, 2358). — Granatrote Blätter. F: 151°.

[2-Nitro-benzoyl]-[4-brom-phenyl]-diimid, [2-Nitro-benzoyl]-azo-[4-brom-phenyl] $C_{13}H_8O_3N_3Br = C_6H_4Br\cdot N:N\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Bei der Einw. von Stickoxyden auf β-[2-Nitro-benzoyl]-4-brom-phenylhydrazin in Äther (GASTALDI, *G.* **41** II, 322). — Wurde nicht ganz rein erhalten. F: 119—120°. — Liefert in alkoh. Lösung beim Behandeln mit Phenylhydrazin β-[2-Nitro-benzoyl]-4-brom-phenylhydrazin.

[3-Nitro-benzoyl]-[4-brom-phenyl]-diimid, [3-Nitro-benzoyl]-azo-[4-brom-phenyl] $C_{13}H_8O_3N_3Br = C_6H_4Br\cdot N:N\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Bei der Einw. von Stickoxyden auf β-[3-Nitro-benzoyl]-4-brom-phenylhydrazin in Äther (GASTALDI, *G.* **41** II, 323). — Bronzefarbene Blättchen (aus Aceton). F: 124°. Sehr leicht löslich in Chloroform und Benzol, schwer in Äther, unlöslich in kaltem Ligroin. — Liefert beim Behandeln mit Phenylhydrazin in Alkohol β-[3-Nitro-benzoyl]-4-brom-phenylhydrazin.

[4-Nitro-benzoyl]-[4-brom-phenyl]-diimid, [4-Nitro-benzoyl]-azo-[4-brom-phenyl] $C_{13}H_8O_3N_3Br = C_6H_4Br\cdot N:N\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Bei der Einw. von Stickoxyden auf β-[4-Nitro-benzoyl]-4-brom-phenylhydrazin in Äther (GASTALDI, *G.* **41** II, 323). — Bronzefarbene Blättchen (aus Aceton). F: 153°. Sehr leicht löslich in Chloroform, schwer in kaltem Benzol, unlöslich in kaltem Ligroin. — Liefert in Benzol-Lösung beim Behandeln mit Phenylhydrazin β-[4-Nitro-benzoyl]-4-brom-phenylhydrazin.

[4-Brom-benzolazo]-ameisensäure-[naphthyl-(1)-amid] $C_{17}H_{12}ON_3Br = C_6H_4Br\cdot N:N\cdot CO\cdot NH\cdot C_{10}H_7$. *B.* Aus 1-[4-Brom-phenyl]-4-α-naphthyl-semicarbazid und Natriumnitrit in Essigsäure bei 40° (OLIVERI-MANDALÀ, *G.* **44** I, 665). — Goldgelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 163—164°. Schwer löslich in Alkohol und Äther, löslich in Benzol, leicht löslich in Aceton, Essigester und Chloroform.

γ-[4-Brom-benzolazo]-α-[4-brom-phenylhydrazono]-glutaconsäurediäthylester $C_{21}H_{20}O_4N_4Br_2 = C_6H_4Br\cdot N:N\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5):CH\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5):N\cdot NH\cdot C_6H_4Br$. *B.* Aus 1 Mol Glutaconsäurediäthylester und 2 Mol 4-Brom-benzoldiazoniumchlorid in schwach essigsaurer wäßrig-alkoholischer Lösung unter Kühlung (HENRICH, *A.* **376**, 148). — Orangefarbene Krystalle. F: 140°. — Liefert beim Kochen mit Alkohol 1-[4-Brom-phenyl]-5-[4-brom-benzolazo]-pyridazon-(6)-carbonsäure-(3)-äthylester (Syst. No. 3784). — Färbt sich mit konz. Schwefelsäure dunkelblau, die Farbe schlägt rasch in Dunkelgrün und Hellgrün um.

2.4-Dibrom-azobenzol $C_{12}H_8N_2Br_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Einw. von konz. Schwefelsäure auf 2.4-Dibrom-azoxybenzol auf dem Wasserbad (VALORI, *R. A. L.* [5] **22** II, 131). — Orangerote Prismen (aus Alkohol). F: 96°. Leicht löslich in Alkohol. — Liefert in Eisessig beim Behandeln mit konz. Wasserstoffperoxyd 2.4-Dibrom-azoxybenzol. Bei der Einw. von Brom in Gegenwart von Eisenfeile auf dem Wasserbad entsteht 2.4.4′-Tribrom-azobenzol.

Br
Br·⟨ ⟩·N:N·⟨ ⟩

2.4.4'-Tribrom-azobenzol $C_{12}H_7N_2Br_3 = C_6H_3Br_2 \cdot N:N \cdot C_6H_4Br$. *B.* Aus 2.4-Dibrom-azobenzol und Brom in Gegenwart von Eisenfeile bei 100° (VALORI, *R. A. L.* [5] **22** II, 131). Aus 2.4.4'-Tribrom-azoxybenzol in Äther bei nacheinanderfolgender Behandlung mit Aluminiumamalgam und Quecksilberoxyd (V.). — Hellrote Krystalle (aus Alkohol). F: 146°. Sehr schwer löslich in Alkohol. — Beim Behandeln der Lösung in Eisessig mit konz. Wasserstoffperoxyd auf dem Wasserbad entsteht 2.4.4'-Tribrom-azoxybenzol.

Benzoyl-[2.4.6-tribrom-phenyl]-diimid, Benzoyl-azo-[2.4.6-tribrom-phenyl] $C_{13}H_7ON_2Br_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Umsetzen von 2.4.6-Tribrom-benzoldiazoniumsulfat mit Phenyldinitromethan-kalium in Gegenwart von Natriumacetat und Behandeln des Reaktionsprodukts mit feuchtem Äther (PONZIO, MACCIOTTA, *G.* **44** I, 276). — Kaffeebraune Prismen (aus Ligroin). F: 123°. — Wird bei der Einw. von alkoh. Kalilauge oder beim Behandeln der Suspension in Äther mit Phenylhydrazin zu β-Benzoyl-2.4.6-tribromphenylhydrazin reduziert.

[Formel: Br-substituierter Benzolring (Br in 2, 4, 6) $\cdot N:N \cdot CO \cdot C_6H_5$]

N-[2.4.6-Tribrom-phenyl]-diimid-N'-carbonsäurenitril, [2.4.6-Tribrom-benzolazo]-ameisensäurenitril, 2.4.6-Tribrom-benzol-diazocyanid-(1) $C_7H_2N_3Br_3 = C_6H_2Br_3 \cdot N:N \cdot CN$ *(S. 48)*. Absorptionsspektrum der beiden Formen in Äther im sichtbaren und ultravioletten Gebiet: HANTZSCH, LIFSCHITZ, *B.* **45**, 3029.

2.4.6-Tribrom-benzolazoformhydroxamsäure $C_7H_4O_2N_3Br_3 = C_6H_2Br_3 \cdot N:N \cdot CO \cdot NH \cdot OH$. *B.* Aus dem 2.4.6-Tribrom-benzoldiazoniumsalz des Trinitromethans beim Behandeln mit feuchtem Äther (PONZIO, *G.* **46** II, 59). — Gelblich schimmernde Prismen (aus Tetrachlorkohlenstoff). F: 171—172°. Löslich in kaltem Aceton und Benzol, schwer löslich in Äther, warmem Alkohol und Ligroin. — Liefert bei der Destillation mit verd. Natronlauge und bei der Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure 2.4.6-Tribrom-anilin.

4-Jod-azobenzol $C_{12}H_9N_2I = C_6H_4I \cdot N:N \cdot C_6H_5$ *(S. 49)*. Absorptionsspektrum der Lösung in Alkohol und in alkoh. Salzsäure im sichtbaren und ultravioletten Gebiet: HEWITT, THOLE, *Soc.* **97**, 517.

4.4'-Dijod-azobenzol $C_{12}H_8N_2I_2 = C_6H_4I \cdot N:N \cdot C_6H_4I$ *(S. 49)*. *B.* Eine Verbindung, in der wahrscheinlich 4.4'-Dijod-azobenzol vorliegt, entsteht neben anderen Produkten bei der Reduktion von 4-Jod-1-nitro-benzol mit Zink und Ammoniumchlorid in siedendem verdünntem Alkohol und nachfolgenden Oxydation des Reaktionsgemisches (BAMBERGER, HAM, *A.* **382**, 114). — Orangerote Blättchen (aus Toluol oder Ligroin). F: 232°.

2.2'-Dinitro-azobenzol $C_{12}H_8O_4N_4 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ *(S. 51)*. *B.* Aus 2-Nitro-anilin in Methanol und kalter neutraler Natriumhypochlorit-Lösung (GREEN, ROWE, *Soc.* **101**, 2449). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 197°. Leicht löslich in Aceton, Benzol und Eisessig. — Beim Kochen mit Ammoniumsulfid-Lösung entsteht 2.2'-Dinitrohydrazobenzol. Beim Behandeln mit einem Gemisch aus konz. Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure bei Zimmertemperatur erhält man 2.4.2'.4'-Tetranitro-azobenzol.

N'-[2-Nitro-benzolsulfonyl]-N-[2-nitro-phenyl]-diimid, 2-Nitro-benzoldiazo-[2-nitro-phenylsulfon] $C_{12}H_8O_6N_4S = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus 2-Nitrobenzol-sulfonsäure-(1)-[2-nitro-phenylhydrazid] durch Oxydation mit Bleidioxyd in Aceton auf dem Wasserbad (CLAASZ, *B.* **44**, 1418). — Gelbe Flocken (aus Eisessig). F: 145° (Zers.).

4-Nitro-benzolazo-piperylen $C_{11}H_{11}O_2N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C(CH:CH_2):CH \cdot CH_3$. *B.* Aus diazotiertem 4-Nitro-anilin und Piperylen unter Kühlung (K. H. MEYER, *B.* **52**, 1473). — Gelbe Nadeln (aus wäßr. Aceton). F: 137°.

4-Nitro-benzolazo-isopren $C_{11}H_{11}O_2N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot CH:C(CH_3) \cdot CH:CH_2$. *B.* Aus Isopren und diazotiertem 4-Nitro-anilin in Eisessig (K. H. MEYER, IRSCHICK, SCHLÖSSER, *B.* **47**, 1754). — Hellbraune amorphe Masse (aus Essigester + Gasolin). F: 145°.

α-[4-Nitro-benzolazo]-β.γ-dimethyl-α.γ-butadien $C_{12}H_{13}O_2N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot CH:C(CH_3) \cdot C(:CH_2) \cdot CH_3$. *B.* Aus Natrium-[4-nitro-benzolisodiazotat] und 2.3-Dimethylbutadien-(1.3) in Essigsäure (K. H. MEYER, *B.* **52**, 1473). Aus diazotiertem 4-Nitro-anilin und 2.3-Dimethyl-butadien-(1.3) unter Kühlung (M.). — Gelbe Nadeln (aus Essigester). F: 177°. Ziemlich leicht löslich in Chloroform, Aceton und Essigester, sonst ziemlich schwer löslich. — Liefert bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure α-[4-Amino-phenylhydrazino]-β.γ-dimethyl-α.γ-butadien (S. 214). Verhalten der Lösung in Eisessig gegen konz. Salpetersäure: M., *B.* **52**, 1476. Gibt mit Zinntetrachlorid eine dunkelviolette Verbindung. — Die Lösungen in konz. Salzsäure und in konz. Schwefelsäure sind orange. — $C_{12}H_{13}O_2N_3 + HgCl_2$. Rote Nadeln. Sintert bei 109° (Zers.). Wird durch Chloroform, Methanol, Äther, Aceton und Wasser in die Komponenten zerlegt.

4-Nitro-azobenzol $C_{12}H_9O_2N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_5$ *(S. 54)*. *B.* Aus 4-Nitroanilin und Nitrosobenzol in Eisessig (ANGELI, ALESSANDRI, *R. A. L.* [5] **20** II, 171). — Orangerote Blättchen (aus Alkohol), rote Krystalle (aus Benzol). F: 135° (AN., AL.). — Gibt in Eisessig bei der Oxydation mit konz. Wasserstoffperoxyd die niedrigerschmelzende Form des 4-Nitro-azoxybenzols (AN., AL.). Liefert beim Behandeln mit überschüssigem Brom in Gegenwart einer geringen Menge Jod 4-Brom-4′-nitro-azobenzol (AN., VALORI, *R. A. L.* [5] **21** I, 162). Gibt bei der Einw. von konz. Salpetersäure (D: 1,45) 4.4′-Dinitro-azobenzol (AN., AL.). Beim Kochen mit Natriumäthylat-Lösung entsteht 4.4′-Bis-benzolazo-azoxybenzol (Syst. No. 2217) (AN., *R. A. L.* [5] **22** I, 358).

4-Brom-4′-nitro-azobenzol $C_{12}H_8O_2N_3Br = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_4Br$. *B.* Bei der Einw. von überschüssigem Brom auf 4-Nitro-azobenzol in Gegenwart einer geringen Menge Jod (ANGELI, VALORI, *R. A. L.* [5] **21** I, 162). Aus 4-Brom-azobenzol und Salpetersäure (D: 1,45) (A., V.). — Dunkelrote Krystalle (aus Benzol). F: 203°. — Bei der Einw. von konz. Wasserstoffperoxyd auf die Lösung in Eisessig bei 100° entsteht die niedrigerschmelzende Form des 4-Brom-4′-nitro-azoxybenzols.

4.4′-Dinitro-azobenzol $C_{12}H_8O_4N_4 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ *(S. 54)*. *B.* Neben anderen Produkten aus 4-Nitro-anilin in verd. Schwefelsäure durch Oxydation mit Ammoniumpersulfat bei 40—45° (WITT, KOPETSCHNI, *B.* **45**, 1134). {Durch Einw. von Hypochloriten .... RASCHIG, *Z. Ang.* **20**, 2069}; vgl. a. GREEN, BEARDER, *Soc.* **99**, 1966). Aus 4.4′-Dinitrohydrazobenzol beim Erhitzen mit Alkohol im Einschlußrohr auf 170° (W., K., *B.* **45**, 1147), beim Erhitzen mit Mineralsäuren (W., K., *B.* **45**, 1149) oder Natronlauge (G., B.) oder bei der Einw. von Jod in alkal. Lösung (G., B.). Beim Behandeln von 4-Nitro-azobenzol mit konz. Salpetersäure (D: 1,45) (ANGELI, ALESSANDRI, *R. A. L.* [5] **20** II, 171). — Scharlachrote Nadeln (aus Eisessig), orangerote Blättchen (aus Xylol). F: 222° (W., K.), 222—223° (G., B.) — {Beim Erhitzen von 4.4′-Dinitro-azobenzol .... (KLINGER, ZUURDEEG, *A.* **255**, 336)}; vgl. a. GREEN, ROWE, *Soc.* **101**, 2446). Bei der Einw. von Natriumhydrosulfid in verd. Alkohol entsteht 4.4′-Diamino-azobenzol (W., K., *B.* **45**, 1136).

α-[4-Nitro-benzolazo]-α.β.γ.δ-tetrabrom-β.γ-dimethyl-butan $C_{12}H_{13}O_2N_3Br_4 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot CHBr \cdot CBr(CH_3) \cdot CBr(CH_3) \cdot CH_2Br$. *B.* Aus α-[4-Nitro-benzolazo]-β.γ-dimethyl-α.γ-butadien und Brom in Chloroform (K. H. MEYER, *B.* **52**, 1475). — Matt orangefarbene Nadeln (aus Chloroform). F: 132° (Zers.). Ziemlich schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln, sehr leicht in Aceton unter Umwandlung in eine gelbe Verbindung.

[4-Nitro-benzolazo]-[4-nitro-phenyl]-nitromethan $C_{13}H_9O_6N_5 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot CH(NO_2) \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus [p-Nitro-phenyl]-isonitromethan (Ergw. Bd. V, S. 168) und 4-Nitro-benzoldiazoniumhydroxyd in Alkohol (K. H. MEYER, WERTHEIMER, *B.* **47**, 2382). — Orangegelbe Krystalle (aus Nitrobenzol). F: 166°. Fast unlöslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, löslich in Nitrobenzol. Löslich in Alkalien mit roter Farbe.

ω-[4-Nitro-benzolazo]-ω-nitro-acetophenon $C_{14}H_{10}O_5N_4 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot CH(NO_2) \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-Nitro-benzoldiazoniumhydroxyd und ω-Nitro-acetophenon in Eisessig in Gegenwart von etwas Natriumacetat (K. H. MEYER, WERTHEIMER, *B.* **47**, 2383). — Hellgelbe Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 137° (Zers.). Löslich in Benzol mit gelber, in Alkohol, Aceton, Pyridin und Alkalien mit roter Farbe; die roten Lösungen werden auf Zusatz von Eisessig gelb.

4-Nitro-benzolazoformhydroxamsäure $C_7H_6O_4N_4 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot CO \cdot NH \cdot OH$. *B.* Aus Benzolazoformhydroxamsäure und Salpetersäure (D: 1,52) bei 100° (PONZIO, *G.* **45** II, 27). In kleiner Menge aus dem Benzoldiazoniumsalz des Trinitromethans (Syst. No. 2193) beim Behandeln mit feuchtem Äther (P.). — Gelbliche Nadeln oder Blätter (aus Alkohol). F: 165—166°. Leicht löslich in warmem Benzol und Chloroform, löslich in kaltem Aceton, schwer löslich in Alkohol, warmem Ligroin und siedendem Wasser, sehr schwer in Äther, unlöslich in Petroläther. Löslich in kalter konzentrierter Schwefelsäure und kalter konzentrierter Salpetersäure. — Liefert beim Erwärmen mit Alkali 4-Nitro-1-azidobenzol.

[4-Nitro-benzolazo]-nitroessigsäureäthylester $C_{10}H_{10}O_6N_4 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot CH(NO_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ s. [4-Nitro-phenylhydrazono]-nitroessigsäureäthylester, S. 141.

α-[4-Nitro-benzolazo]-α.α′-dimethyl-aceton-α.α′-dicarbonsäure-α′-äthylester $C_{15}H_{17}O_7N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C(CH_3)(CO_2H) \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Man löst [4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 3⟩-[1.3-dimethyl-cyclobutandion-(2.4)-carbonsäure-(1)-äthylester] in wäßrig-alkoholischer Natronlauge und säuert die Lösung nach einigen Stunden mit Salzsäure an (SCHROETER, *B.* **49**, 2724). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 195,5—196°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Essigester, schwer in Wasser, Benzol, Chloroform und Äther.

α-[4-Chlor-2-nitro-benzolazo]-acetessigsäurechlorid $C_{10}H_7O_4N_3Cl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man behandelt Acetessigsäureäthylester mit diazotiertem 4-Chlor-2-nitro-anilin, verseift den entstandenen Ester und setzt die gewonnene Säure mit Phosphorpentachlorid in Chlorbenzol bei 60—80° (BAYER & Co., D. R. P. 287569; *C.* **1915** II, 863; *Frdl.* **12**, 382) oder mit Thionylchlorid (B. & Co., D. R. P. 293429; *C.* **1916** II, 439; *Frdl.* **12**, 382) um. — F: 154°.

Cl·C6H3(NO2)·N:N·CH(CO·CH3)·COCl

α-[4-Chlor-2-nitro-benzolazo]-acetessigsäure-[2-chlor-anilid] $C_{16}H_{12}O_4N_4Cl_2 = O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot N:N \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4Cl$. *B.* Aus α-[4-Chlor-2-nitro-benzolazo]-acetessigsäurechlorid beim Behandeln mit 2-Chlor-anilin in Chlorbenzol bei 20° (BAYER & Co., D. R. P. 293429; *C.* **1916** II, 439; *Frdl.* **12**, 383). — F: 249—250°.

α-[4-Chlor-2-nitro-benzolazo]-acetessigsäure-benzylamid $C_{17}H_{15}O_4N_4Cl = O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot N:N \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Behandeln von α-[4-Chlor-2-nitro-benzolazo]-acetessigsäurechlorid mit Benzylamin in Chlorbenzol bei 20° (BAYER & Co., D. R. P. 293429; *C.* **1916** II, 439; *Frdl.* **12**, 383). — F: 192°.

2.2'-Dichlor-4.4'-dinitro-azobenzol $C_{12}H_6O_4N_4Cl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Oxydation von 2-Chlor-4-nitro-anilin mit alkal. Natriumhypochlorit-Lösung (GREEN, ROWE, *Soc.* **101**, 2451). — Braunrote Prismen (aus Solventnaphtha). F: 274°. Leicht löslich in Benzol, schwer in Eisessig, sehr schwer in Aceton, unlöslich in Alkohol. — Gibt bei der Reduktion mit Ammoniumsulfid 2.2'-Dichlor-4.4'-dinitro-hydrazobenzol.

O2N·C6H3(Cl)·N:N·C6H3(Cl)·NO2

α-[2.4-Dinitro-benzolazo]-α.γ-butadien $C_{10}H_8O_4N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2.4-Dinitro-benzoldiazoniumsulfat und Butadien-(1.3) in Eisessig unter Kühlung (K. H. MEYER, *B.* **52**, 1472). — Gelbe Nädelchen (aus Essigester + Petroläther). F: 111° (Zers.). Ziemlich leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

O2N·C6H3(NO2)·N:N·CH:CH·CH:CH2

2.4-Dinitro-benzolazo-piperylen $C_{11}H_{10}O_4N_4 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot N:N \cdot C(:CH \cdot CH_3) \cdot CH:CH_2$. *B.* Aus 2.4-Dinitro-benzoldiazoniumsulfat und Piperylen in Eisessig unter Kühlung (K. H. MEYER, *B.* **52**, 1473). — Orangegelbe Krystalle. Färbt sich bei 105° dunkel; F: 131° (Zers.).

2.4-Dinitro-benzolazo-isopren $C_{11}H_{10}O_4N_4 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot N:N \cdot CH:C(CH_3) \cdot CH:CH_2$. *B.* Aus 2.4-Dinitro-benzoldiazoniumsulfat und Isopren in Eisessig unter Kühlung (K. H. MEYER, *B.* **52**, 1473). — Orangegelbe Krystalle. F: 98° (Verpuffung).

α-[2.4-Dinitro-benzolazo]-β.γ-dimethyl-α.γ-butadien $C_{12}H_{12}O_4N_4 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot N:N \cdot CH:C(CH_3) \cdot C(CH_3):CH_2$. *B.* Aus 2.4-Dinitro-benzoldiazoniumsulfat und 2.3-Dimethyl-butadien-(1.3) in Eisessig unter Kühlung (K. H. MEYER, *B.* **52**, 1475). — Prismen (aus Chloroform + Petroläther). Verpufft bei 126°.

2.4.2'.4'-Tetranitro-azobenzol $C_{12}H_6O_8N_6 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot N:N \cdot C_6H_3(NO_2)_2$ *(S. 59)*. *B.* Aus 2.4-Dinitro-anilin in Tetrachloräthan beim Behandeln mit einer neutralen Natriumhypochlorit-Lösung bei 70° (GREEN, ROWE, *Soc.* **101**, 2450). Bei der Einw. von konz. Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure auf 2.2'-Dinitro-azobenzol bei Zimmertemperatur (G., R.). — Blaßorange Nadeln (aus Aceton + Alkohol). F: 220°. — Die Suspension in Wasser gibt beim Einleiten von Schwefelwasserstoff 2.4.2'.4'-Tetranitro-hydrazobenzol. — Die Lösung in Alkohol oder Aceton wird beim Versetzen mit Natronlauge blau.

2.6.4'-Trinitro-azobenzol $C_{12}H_7O_6N_5$, Formel I. *B.* Beim Kochen von Benzochinon-(1.4)-oxim-[2.6-dinitro-phenylhydrazon] (Syst. No. 2188) mit Salpetersäure (D: 1,4) + Eisessig (BORSCHE, RANTSCHEFF, *A.* **379**, 174). — Rotgelbe Nadeln (aus Chloroform + Alkohol). F: 168°. Sehr schwer löslich in Alkohol und Äther, leicht in Eisessig und Chloroform.

I. C6H3(NO2)2·N:N·C6H4·NO2 (NO2 in 2- und 6-Stellung)

II. O2N·C6H2(NO2)2·N:N·C6H4·NO2 (NO2 in 2-, 4-, 6-Stellung)

2.4.6.4'-Tetranitro-azobenzol $C_{12}H_6O_8N_6$, s. o. Formel II *(S. 59)*. Schwer löslich in Alkalien mit roter Farbe (CIUSA, *G.* **41** I, 694).

2. Verbindungen $C_7H_8N_2 = C_7H_7 \cdot N:NH$.

1. ***o-Tolyldiimid*** $C_7H_8N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:NH$.

Di-o-tolyl-diimid, 2.2'-Dimethyl-azobenzol, o.o'-Azotoluol $C_{14}H_{14}N_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 61)*. *B.* {Bei der Reduktion von 2-Nitro-toluol .... mit .... Zinnchlorür in Natronlauge (WITT, *B.* **18**, 2912}; vgl. dagegen LOCK, *J. pr.* [2] **138**, 51. — Über eine labile, durch Unterkühlen der Schmelze gewonnene Modifikation vgl. SCHAUM, SCHAELING, KLAUSING, *A.* **411**, 191.

CH3·C6H4·N:N·C6H4·CH3

γ-o-Toluolazo-α-o-tolylhydrazono-glutaconsäure-diäthylester $C_{23}H_{26}O_4N_4 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5):CH \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5):N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus 1 Mol Glutaconsäurediäthylester und 2 Mol o-Toluoldiazoniumchlorid in schwach essigsaurer, wäßrig-alkoholischer Lösung unter Kühlung (HENRICH, *A.* 376, 137). — Dunkelrote Krystalle (aus Benzol + Ligroin). F: 134°. Sehr leicht löslich in Benzol, löslich in Äther, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, schwer löslich in Ligroin. — Liefert beim Kochen mit Alkohol 1-o-Tolyl-5-o-toluolazo-pyridazon-(6)-carbonsäure-(3)-äthylester (Syst. No. 3784). — Löslich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe, die bald in Orange übergeht.

4-Brom-2.2'-dimethyl-azobenzol $C_{14}H_{13}N_2Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus der höherschmelzenden und der niedrigerschmelzenden Form des 4-Brom-2.2'-dimethyl-azoxybenzols in Äther bei nacheinanderfolgender Behandlung mit Aluminiumamalgam und Quecksilberoxyd (ANGELI, VALORI, *R. A. L.* [5] 21 I, 732). — Tiefrote Prismen (aus Eisessig). F: 68°. — Gibt in Eisessig bei der Oxydation mit konz. Wasserstoffperoxyd die niedrigerschmelzende Form des 4-Brom-2.2'-dimethyl-azoxybenzols.

CH₃ CH₃
Br·⟨ ⟩·N:N·⟨ ⟩

4-Nitro-2-methyl-azobenzol $C_{13}H_{11}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei wochenlanger Einw. von Anilin auf 6-Nitroso-3-nitrotoluol in Eisessig bei Zimmertemperatur (MEISENHEIMER, HESSE, *B.* 52, 1174). — Rote Nadeln (aus Äther), rote Prismen (aus Alkohol). F: 98—99°. Leicht löslich in allen Lösungsmitteln außer in Wasser und Gasolin.

CH₃
O₂N·⟨ ⟩·N:N·C₆H₅

Benzoyl-[4-nitro-2-methyl-phenyl]-diimid, Benzoyl-azo-[4-nitro-2-methyl-phenyl] $C_{14}H_{11}O_3N_3 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot N:N \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Umsetzung von 5-Nitrotoluol-diazoniumsulfat-(2) mit Phenyldinitromethan-kalium in verdünnter wäßriger Lösung bei Gegenwart von Natriumacetat und Behandlung des Reaktionsprodukts mit feuchtem Äther (PONZIO, MACCIOTTA, *G.* 44 I, 273). — Rotbraune Prismen (aus Ligroin). F: 99°. Leicht löslich in Aceton, Benzol und Chloroform, ziemlich leicht in Äther, löslich in Alkohol und Ligroin. — Wird durch Behandeln mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge, besser durch Einw. von Phenylhydrazin auf die äther. Lösung in β-Benzoyl-4-nitro-2-methyl-phenyl-hydrazin übergeführt.

6-Nitro-2-methyl-azobenzol $C_{13}H_{11}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Nitroso-3-nitrotoluol und Anilin in Eisessig (MEISENHEIMER, HESSE, *B.* 52, 1172). — Rotes Öl. Kp_{11}: ca. 215°.

CH₃
⟨ ⟩·N:N·⟨ ⟩
NO₂

2. ***m-Tolyldiimid*** $C_7H_8N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:NH$.

2.6-Dinitro-3-methyl-azobenzol $C_{13}H_{10}O_4N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Oxydation von 2.6-Dinitro-3-methyl-hydrazobenzol mit frisch gefälltem Quecksilberoxyd in Alkohol (MI. GIUA, MA. GIUA, *G.* 53, 171). — Gelbrote Blättchen (aus Alkohol). F: 148—149°. Löslich in Chloroform, Alkohol, Aceton, Essigsäure und Benzol, schwer löslich in Petroläther.

H₃C NO₂
⟨ ⟩·N:N·⟨ ⟩
NO₂

4.6-Dinitro-3-methyl-azobenzol $C_{13}H_{10}O_4N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Einw. von frisch gefälltem Quecksilberoxyd auf 4.6-Dinitro-3-methyl-hydrazobenzol in siedendem Alkohol (MI. GIUA, MA. GIUA, *G.* 53, 170). — Ziegelrote Blättchen (aus Alkohol). F: 117° bis 118°. Löslich in Chloroform, Alkohol, Aceton und Benzol, schwer in Petroläther. — Die alkoh. Lösung gibt mit Chlorwasserstoff eine weinrote Färbung.

CH₃
O₂N·⟨ ⟩·N:N·⟨ ⟩
NO₂

3. ***p-Tolyldiimid*** $C_7H_8N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:NH$.

Phenyl-p-tolyl-diimid, 4-Benzolazo-toluol, Benzol-azo-p-toluol, 4-Methyl-azobenzol $C_{13}H_{12}N_2 = CH_3 \cdot$⟨ ⟩$\cdot N:N \cdot$⟨ ⟩ *(S. 65).* *B.* Entsteht neben anderen Produkten beim Erhitzen von 4-Methyl-hydrazobenzol mit Alkohol im Einschlußrohr auf 132° (WIELAND, *B.* 48, 1106) bezw. 125° (STIEGLITZ, GRAHAM, *Am. Soc.* 38, 1750).

4'-Chlor-4-methyl-azobenzol $C_{13}H_{11}N_2Cl = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_4Cl$ *(S. 65).* *B.* Beim Kochen von 4-Nitroso-toluol mit 4-Chlor-anilin in Alkohol + Eisessig (WIELAND, *B.* 48, 1110). — Orangegelbe Blätter (aus Alkohol). F: 153° (W.). Ist, entgegen der Angabe von PAGANINI (*B.* 24, 365), schwer löslich in siedendem Alkohol (W.). — Wird beim Kochen mit Zinkstaub und Ammoniak zu 4'-Chlor-4-methyl-hydrazobenzol reduziert (W.).

6-Nitro-2.4'-dimethyl-azobenzol $C_{14}H_{13}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Nitroso-3-nitro-toluol und p-Toluidin in Eisessig (MEISENHEIMER, HESSE, *B.* 52, 1172). — Rote Prismen (aus Eisessig). F: 65,5—66°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig.

CH₃
CH₃·⟨ ⟩·N:N·⟨ ⟩
NO₂

Di-p-tolyl-diimid, 4.4'-Dimethyl-azobenzol, p.p'-Azotoluol $C_{14}H_{14}N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ *(S. 66)*. *B.* Neben anderen Produkten beim Eintragen einer Eisessig-Lösung von 4-Nitroso-toluol in konz. Schwefelsäure unter Kühlung (BAMBERGER, HAM, *A.* **382**, 123). Entsteht bei längerem Aufbewahren von Äthyl-p-toluidin unter der Einw. von Licht und Luft (WITT, UERMÉNYI, *B.* **46**, 300). — Zur Existenz einer instabilen Modifikation vgl. SCHAUM, SCHAELING, KLAUSING, *A.* **411**, 193; dagegen MÜLLER, *Ph. Ch.* **86**, 233. Thermische Analyse der binären Gemische von p.p'-Azotoluol mit Stilben (Eutektikum bei 100° und 44 Gew.-% p.p'-Azotoluol) und mit Azobenzol (Eutektikum bei 59° und 13,8 Gew.-% p.p'-Azotoluol): PASCAL, NORMAND, *Bl.* [4] **13**, 879.

p-Toluolazoformhydroxamsäure $C_8H_9O_2N_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot CO \cdot NH \cdot OH$ oder $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C(OH):N \cdot OH$. *B.* Aus dem p-Toluoldiazoniumsalz des Trinitromethans beim Behandeln mit feuchtem Äther (PONZIO, *G.* **46** II, 57). — Gelbliche Prismen (aus Alkohol). F: 102°. Löslich in kaltem Benzol, Chloroform und Aceton, schwer löslich in heißem Ligroin, kaltem Äther und siedendem Wasser; löslich in konz. Schwefelsäure und konz. Salpetersäure. — Liefert bei der Destillation mit Natronlauge p-Tolyl-azid.

γ-p-Toluolazo-α-p-tolylhydrazono-glutaconsäurediäthylester $C_{23}H_{26}O_4N_4 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5):CH \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5):N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus Glutaconsäurediäthylester und 2 Mol p-Toluoldiazoniumchlorid in schwach essigsaurer, wäßrig-alkoholischer Lösung unter Kühlung (HENRICH, *A.* **376**, 139). — Dunkelrote Krystalle. F: 124—125°. — Liefert beim Kochen mit Alkohol 1-p-Tolyl-5-p-toluolazo-pyridazon-(6)-carbonsäure-(3)-äthylester. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist grün und wird bald orange.

Benzoyl-[3-nitro-4-methyl-phenyl]-diimid, Benzoyl-azo-[3-nitro-4-methyl-phenyl] $C_{14}H_{11}O_3N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Umsetzung von 2-Nitro-toluol-diazoniumsulfat-(4) mit Phenyldinitromethan-kalium in Gegenwart von Natriumacetat und Behandlung des Reaktionsprodukts mit feuchtem Äther (PONZIO, MACCIOTTA, *G.* **44** I, 274). — Rotbraune Nadeln (aus Ligroin). F: 90°. Löslich in Benzol, Aceton und Chloroform, weniger löslich in Äther, warmem Alkohol und warmem Ligroin. — Wird durch wäßrig-alkoholische Kalilauge sehr langsam, schneller bei Einw. von Phenylhydrazin auf die Lösung in Äther zu β-Benzoyl-3-nitro-4-methyl-phenylhydrazin reduziert.

NO_2
$CH_3 \cdot C_6H_3 \cdot N:N \cdot CO \cdot C_6H_5$

Benzoyl-[2-nitro-4-methyl-phenyl]-diimid, Benzoyl-azo-[2-nitro-4-methyl-phenyl] $C_{14}H_{11}O_3N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Einw. von feuchtem Äther auf die Verbindung $C_{14}H_{11}O_6N_5$ (s. bei 3-Nitro-4-diazo-toluol, S. 360) (PONZIO, MACCIOTTA, *G.* **44** I, 271). — Orangegelbe Nadeln (aus Ligroin). F: 82°. Löslich in Benzol, Aceton und Chloroform, ziemlich schwer löslich in warmem Alkohol und Ligroin, schwer in Äther. — Beim Kochen mit Alkohol, beim Behandeln mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge oder bei der Einw. von Phenylhydrazin auf die Lösung in Äther entsteht β-Benzoyl-2-nitro-4-methyl-phenylhydrazin.

NO_2
$CH_3 \cdot C_6H_3 \cdot N:N \cdot CO \cdot C_6H_5$

3.5.3'.5'-Tetranitro-4.4'-dimethyl-azobenzol $C_{14}H_{10}O_8N_6$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2.6-Dinitro-4-hydroxylamino-toluol beim Behandeln mit Phosphorpentachlorid in Äther (BRAND, EISENMENGER, *J. pr.* [2] **87**, 504). — Orangefarbene Nadeln (aus Essigsäure). F: 248—250°.

$NO_2 \quad NO_2$
$CH_3 \cdot C_6H_2 \cdot N:N \cdot C_6H_2 \cdot CH_3$
$NO_2 \quad NO_2$

4. ***Benzyldiimid*** $C_7H_8N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N:NH$.

Phenyl-benzyl-diimid, ω-Benzolazo-toluol, Benzolazo-phenylmethan $C_{13}H_{12}N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N:N \cdot C_6H_5$. *B.* Aus salzsaurem N-Phenyl-N'-benzyl-hydrazin beim Behandeln mit Wasserstoffperoxyd in Ammoniak oder mit Ferrichlorid in Wasser (THIELE, *A.* **376**, 267). — Orangefarbenes Öl. — Lagert sich bei Zimmertemperatur in einigen Tagen, sehr rasch beim Erhitzen auf 200°, beim Behandeln mit alkoh. Kalilauge oder alkoh. Salzsäure in Benzaldehyd-phenylhydrazon um. Bei der Reduktion mit Aluminiumamalgam erhält man N-Phenyl-N'-benzyl-hydrazin, Benzaldehyd-phenylhydrazon und Spuren Anilin und Benzylamin(?).

Dibenzyldiimid, ωω'-Azotoluol $C_{14}H_{14}N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N:N \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Oxydation von N.N'-Dibenzyl-hydrazin mit Wasserstoffperoxyd in Ammoniak auf dem Wasserbad (THIELE, *A.* **376**, 265). Entsteht in sehr geringer Menge bei der Oxydation von salzsaurem N.N'-Dibenzyl-hydrazin in sehr verd. Lösung mit Ferrichlorid (TH.). Beim Erhitzen von N.N'-Dinitroso-N.N'-dibenzyl-hydrazin im Wasserstoffstrom auf 40° (TH.). —

Blättchen. F: 31,5°. Ist mit Wasserdampf flüchtig. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Zersetzt sich bei längerem Aufbewahren. Liefert beim Erhitzen im Vakuum auf 175—180° Dibenzyl. Gibt bei der Reduktion mit Aluminiumamalgam in wasserhaltigem Äther N.N'-Dibenzyl-hydrazin. Beim Behandeln mit Natronlauge oder alkoh. Salzsäure bei Zimmertemperatur entsteht Benzaldehyd-benzylhydrazon.

3. Verbindungen $C_8H_{10}N_2 = C_8H_9 \cdot N:NH$.

1. *[3.4-Dimethyl-phenyl]-diimid* $C_8H_{10}N_2 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot N:NH$.

4'-Nitro-3.4-dimethyl-azobenzol $C_{14}H_{13}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel (*S. 72*). Vgl. a. Bamberger, Blangey, *A.* **384**, 318.

CH_3 über $CH_3 \cdot C_6H_3 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$

2. *[2.4-Dimethyl-phenyl]-diimid* $C_8H_{10}N_2 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot N:NH$.

Benzoyl-[2.4-dimethyl-phenyl]-diimid, Benzoyl-azo-[2.4-dimethyl-phenyl] $C_{15}H_{14}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Umsetzung von m-Xylol-diazoniumsulfat-(4) mit Phenyldinitromethan-kalium in Gegenwart von Natriumacetat und Behandlung des Reaktionsprodukts mit feuchtem Äther (Ponzio, Macciotta, *G.* **44** I, 275). — Braune Prismen (aus Petroläther). F: 53—54°. Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln außer Petroläther. — Wird beim Behandeln mit alkoh. Alkali langsam, rasch bei der Einw. von Phenylhydrazin auf die äther. Lösung in β-Benzoyl-2.4-dimethyl-phenylhydrazin übergeführt.

CH_3 über $CH_3 \cdot C_6H_3 \cdot N:N \cdot CO \cdot C_6H_5$

γ-[2.4-Dimethyl-benzolazo]-α-[2.4-dimethyl-phenylhydrazono]-glutaconsäurediäthylester $C_{25}H_{30}O_4N_4 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot N:N \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5):CH \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5):N \cdot NH \cdot C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Aus Glutaconsäurediäthylester und 2 Mol m-Xylol-diazoniumchlorid-(4) in schwach essigsaurer, wäßrig-alkoholischer Lösung unter Kühlung (Henrich, *A.* **376**, 140). — Rote Prismen (aus Benzol + Ligroin). F: 160—161°. Sehr leicht löslich in Benzol, Chloroform und heißem Essigester, mäßig löslich in kaltem Alkohol und Eisessig. — Geht beim Kochen der Eisessig-Lösung in 1-[2.4-Dimethyl-phenyl]-5-[2.4-dimethyl-benzolazo]-pyridazon-(6)-carbonsäure-(3)-äthylester über. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe, die bald in Rotbraun übergeht.

4. 2.4.6-Trimethyl-phenyldiimid $C_9H_{12}N_2 = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot N:NH$.

γ-Mesitylenazo-α-mesitylhydrazono-glutaconsäure-diäthylester $C_{27}H_{34}O_4N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Glutaconsäurediäthylester und 2 Mol Mesitylendiazoniumchlorid in schwach essigsaurer, wäßrig-alkoholischer Lösung unter Kühlung (Henrich, *A.* **376**, 143). — Rote Krystalle (aus Ligroin). F: 149—150° (H., Priv.-Mitt.). Sehr leicht löslich in Benzol, Chloroform und Essigester, schwer in Alkohol und Eisessig. — Wird beim Kochen mit Alkohol und Eisessig nicht verändert.

$CH_3 \cdot C_6H_2(CH_3)_2 \cdot N:N \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5):CH \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5):N \cdot NH \cdot C_6H_2(CH_3)_2 \cdot CH_3$

5. 4-tert.-Butyl-phenyldiimid $C_{10}H_{14}N_2 = (CH_3)_3C \cdot C_6H_4 \cdot N:NH$.

4.4'-Di-tert.-butyl-azobenzol $C_{20}H_{26}N_2 = (CH_3)_3C \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot C(CH_3)_3$. *B.* Durch Reduktion von 4-Nitro-1-tert.-butyl-benzol mit Zinkstaub in siedender wäßrig-alkoholischer Kalilauge und nachfolgendes Durchleiten von Luft (du Toit Malherbe, *B.* **52**, 323). — Orangerote Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). F: 183°.

2. Verbindungen $C_nH_{2n-8}N_2 = C_nH_{2n-9} \cdot N:NH$.

[α-Phenyl-vinyl]-diimid $C_8H_8N_2 = C_6H_5 \cdot C(:CH_2) \cdot N:NH$.

Phenyl-[α-phenyl-vinyl]-diimid(?), α-Benzolazo-styrol(?) $C_{14}H_{12}N_2 = C_6H_5 \cdot C(:CH_2) \cdot N:N \cdot C_6H_5(?)$ (*S. 77*). *B.* Aus ω-Chlor-acetophenon beim Behandeln mit Phenylhydrazin (Knöpfer, *M.* **31**, 108). Bei der Einw. von Phenylhydrazin auf Phenacylbenzoat und andere Ester des Phenacylalkohols in heißem Alkohol (Rather, Reid, *Am. Soc.* **41**, 81). — Wird beim Kochen mit Quecksilberchlorid oder Quecksilberbromid in Alkohol zu einem roten Produkt oxydiert (Bodforss, *B.* **52**, 1772).

[4-Brom-phenyl]-[α-phenyl-vinyl]-diimid (?), α-[4-Brom-benzolazo]-styrol (?) $C_{14}H_{11}N_2Br = C_6H_5 \cdot C(:CH_2) \cdot N:N \cdot C_6H_4Br$(?) *(vgl. a. S. 78)* [1]. *B.* Aus 4-Brom-phenylhydrazin und ω-Brom-acetophenon in Alkohol (BODFORSS, *B.* **52**, 1764, 1773) — Orangefarbene Nadeln (aus Alkohol). F: 165° (Zers.). Schwer löslich in Alkohol.

Phenyl-[α-(4-chlor-phenyl)-vinyl]-diimid (?), α-Benzolazo-4-chlor-styrol (?) $C_{14}H_{11}N_2Cl = C_6H_4Cl \cdot C(:CH_2) \cdot N:N \cdot C_6H_5$(?). *B.* Aus 4.ω-Dichlor-acetophenon und 2 Mol Phenylhydrazin in Alkohol unter Kühlung (BODFORSS, *B.* **52**, 1772). — Gelbe Nadeln (aus Essigester + Alkohol). F: 164—164,5°. Leicht löslich in Essigester, Benzol und Aceton, schwer in Alkohol.

3. Verbindungen $C_nH_{2n-12}N_2 = C_nH_{2n-13} \cdot N:NH$.

Verbindungen $C_{10}H_8N_2 = C_{10}H_7 \cdot N:NH$.

1. ***α-Naphthyldiimid*** $C_{10}H_8N_2 = C_{10}H_7 \cdot N:NH$.

Di-α-naphthyl-diimid, 1.1'-Azonaphthalin, α.α'-Azonaphthalin $C_{20}H_{14}N_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 78)*. F: 186,6°; thermische Analyse der binären Gemische mit Stilben (Eutektikum bei 112,5° und 29,5 Gew.-% α.α'-Azonaphthalin) und Azobenzol (Eutektikum bei 67,3° und 12,5 Gew.-% α.α'-Azonaphthalin): PASCAL, NORMAND, *Bl.* [4] **13**, 883. — Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol $C_{20}H_{14}N_2 + 2C_6H_3O_6N_3$. Rotbraune Nadeln. F: 198° (SUDBOROUGH, *Soc.* **109**, 1345).

·N:N·

2. ***β-Naphthyldiimid*** $C_{10}H_8N_2 = C_{10}H_7 \cdot N:NH$.

2-Benzolazo-naphthalin, Benzolazo-β-naphthalin $C_{16}H_{12}N_2$, s. nebenstehende Formel. F: 131°; thermische Analyse des Systems mit Azobenzol (Eutektikum bei 59,7° und 27—28 Gew.-% Benzolazo-β-naphthalin): PASCAL, NORMAND, *Bl.* [4] **13**, 884.

·N:N·C_6H_5

Di-β-naphthyl-diimid, 2.2'-Azonaphthalin, β.β'-Azonaphthalin $C_{20}H_{14}N_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 80)*. Gelbe Schuppen (aus Toluol). F: 203° (MASCARELLI, BRUSA, *R. A. L.* [5] **22** II, 496; *G.* **44** I, 552).

·N:N·

4. Verbindungen $C_nH_{2n-14}N_2 = C_nH_{2n-15} \cdot N:NH$.

α-Benzolazo-diphenylmethan $C_{19}H_{16}N_2 = (C_6H_5)_2CH \cdot N:N \cdot C_6H_5$. *B.* Neben anderen Produkten beim Schütteln einer Lösung von Benzaldehyd-phenylhydrazon in eisessighaltigem Alkohol mit Sauerstoff bei Zimmertemperatur (BUSCH, KUNDER, *B.* **49**, 2349, 2356). — Citronengelbe Blätter oder Nadeln (aus Alkohol). F: 74—75°. Sehr leicht löslich in Äther und Benzol, löslich in Alkohol und Petroläther. — Die gelbe alkoholische Lösung wird auf Zusatz von Essigsäure und Zinkstaub entfärbt. Wird in Äther beim Versetzen mit einer geringen Menge alkoh. Salzsäure in Benzophenon-phenylhydrazon umgewandelt.

5. Verbindungen $C_nH_{2n-16}N_2 = C_nH_{2n-17} \cdot N:NH$.

Verbindungen $C_{14}H_{12}N_2 = C_{14}H_{11} \cdot N:NH$.

1. ***[β.β-Diphenyl-vinyl]-diimid*** $C_{14}H_{12}N_2 = (C_6H_5)_2C:CH \cdot N:NH$.

Bis-[α-chlor-β.β-diphenyl-vinyl]-diimid $C_{28}H_{20}N_2Cl_2 = (C_6H_5)_2C:CCl \cdot N:N \cdot CCl:C(C_6H_5)_2$. S. Ergw. Bd. VII/VIII, S. 256.

2. ***[Fluorenyl-(9)-methyl]-diimid*** $C_{14}H_{12}N_2 = \begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix} \!\!> CH \cdot CH_2 \cdot N:NH$.

9-Brom-9-[(4-brom-benzolazo)-brommethyl]-fluoren $C_{20}H_{13}N_2Br_3 = \begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix} \!\!> CBr \cdot CHBr \cdot N:N \cdot C_6H_4Br$. *B.* Beim Behandeln von 9-Benzolazomethylen-fluoren

[1]) Zur Konstitution vgl. den Artikel Phenyl-[α-phenyl-vinyl]-diimid im *Hptw.*, *Bd. XVI, S. 77.*

mit 2 Mol Brom in Chloroform (WISLICENUS, RUSS, *B.* **43**, 2729). Aus 9-[4-Brom-benzolazo-methylen]-fluoren und 1 Mol Brom in Chloroform (W., R., *B.* **43**, 2730). — Dunkelrote Nadeln (aus Aceton). F: 210—211°. Leicht löslich in Äther, Benzol und Chloroform, löslich in Alkohol. — Ist in konz. Schwefelsäure mit tiefblauer Farbe löslich.

6. Verbindungen $C_nH_{2n-18}N_2 = C_nH_{2n-19}\cdot N:NH$.

[Fluorenyliden-methyl]-diimid $C_{14}H_{10}N_2 = \genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_4}{C_6H_4}\!\!>C:CH\cdot N:NH$.

9-Benzolazomethylen-fluoren $C_{20}H_{14}N_2 = \genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_4}{C_6H_4}\!\!>C:CH\cdot N:N\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 9-Formyl-fluoren-phenylhydrazon beim Kochen mit Kaliumpermanganat in Aceton (WISLICENUS, RUSS, *B.* **43**, 2728). Entsteht auch aus 9-Formyl-fluoren-phenylhydrazon beim Behandeln der Lösungen mit Luft oder bei der Oxydation mit Ferrichlorid oder Quecksilberoxyd (W., R.). — Rote Nadeln (aus Xylol + Petroläther). F: 155—156°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Petroläther. — Beim Behandeln mit 2 Mol Brom in Chloroform entsteht 9-Brom-9-[(4-brom-benzolazo)-brommethyl]-fluoren. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist purpurrot.

9-[4-Brom-benzolazomethylen]-fluoren $C_{20}H_{13}N_2Br = \genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_4}{C_6H_4}\!\!>C:CH\cdot N:N\cdot C_6H_4Br$. *B.* Beim Kochen von 9-Formyl-fluoren-[4-brom-phenylhydrazon] mit Kaliumpermanganat in Aceton (WISLICENUS, RUSS, *B.* **43**, 2729). — Tiefrote Nadeln mit blauem Glanz. F: 187° bis 188°. — Gibt mit 1 Mol Brom in Chloroform 9-Brom-9-[(4-brom-benzolazo)-brommethyl]-fluoren. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit intensiv violetter Farbe.

Bis-[fluorenyliden-methyl]-diimid, Azo-[9-methylen-fluoren] $C_{28}H_{18}N_2 = \genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_4}{C_6H_4}\!\!>C:CH\cdot N:N\cdot CH:C\!\!<\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_4}{C_6H_4}$. *B.* Man kocht das Azin des 9-Formyl-fluorens (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 260) mit Quecksilberoxyd in Benzol (WISLICENUS, RUSS, *B.* **43**, 2730). — Dunkelrote Prismen mit bläulichem Schimmer (aus Toluol). F: 290°.

B. Bis-azo(Dis-azo)-derivate der Kohlenwasserstoffe.

1.4-Bis-benzolazo-benzol $C_{18}H_{14}N_4 = C_6H_5\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_5$ *(S. 86)*. *B.* Entsteht aus den drei Formen des 1.4-Bis-benzolazoxy-benzols bei nacheinanderfolgender Behandlung der Lösungen in Äther mit Aluminiumamalgam und Quecksilberoxyd (ANGELI, *R. A. L.* [5] **22** I, 847, 850). — Beim Behandeln der Suspension in Eisessig mit konz. Wasserstoffperoxyd auf dem Wasserbad entsteht die bei 155° schmelzende Form des 1.4-Bis-benzol-azoxy-benzols (A., *R. A. L.* [5] **22** I, 357).

Bis-[4-benzolazo-phenyl]-diimid, 4.4'-Bis-benzolazo-azobenzol $C_{24}H_{18}N_6 = C_6H_5\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_5$ *(vgl. S. 86)*. *B.* Aus 4-Amino-azobenzol in Eisessig und der berechneten Menge konz. Wasserstoffperoxyd bei Zimmertemperatur (VALORI, *R. A. L.* [5] **23** II, 214). — Goldrote Schuppen (aus Benzol). F: 229°. — Die Lösung in Eisessig liefert beim Behandeln mit konz. Wasserstoffperoxyd auf dem Wasserbad 4.4'-Bis-benzol-azoxy-azoxybenzol.

Bis-[4-(4-nitro-benzolazo)-phenyl]-diimid, 4.4'-Bis-[4-nitro-benzolazo]-azobenzol $C_{24}H_{16}O_4N_8 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Aus 4-Nitroso-4'-nitro-hydrazobenzol (S. 347) beim Erhitzen mit verd. Natronlauge auf 100° oder beim Kochen mit Solventnaphtha (GREEN, BEARDER, *Soc.* **99**, 1971). Aus 4.4'-Dinitro-hydrazobenzol beim Erhitzen mit verd. Natronlauge auf 100° (GR., B.) oder mit Alkohol im Einschlußrohr unter Stickstoff-Atmosphäre auf 170° (WITT, KOPETSCHNI, *B.* **45**, 1147). — Orangebraune Nadeln (aus Solventnaphtha) (GR., B.), granatrote Blättchen (aus Xylol oder Nitrobenzol) (W., K.). F: 294° (W., K.), 285—286° (GR., B.). Sehr schwer löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln (GR., B.; W., K.). — Liefert beim Kochen mit Natriumhydrosulfid und Alkohol 4.4'-Bis-[4-amino-benzolazo]-hydrazobenzol (W., K.). Gibt beim Kochen mit Phenylhydrazin in Natronlauge „Tetrakisazobenzol" (Syst. No. 4187) und 4.4'-Bis-[4-amino-benzolazo]-azobenzol (GR., ROWE, *Soc.* **101**, 2004). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rot (GR., B.; W., K.) und wird beim Verdünnen mit Wasser braungelb (W., K.).

C. Azoderivate der Oxy-Verbindungen, Oxy-azo-Verbindungen.

1. Azoderivate der Monooxy-Verbindungen.

a) Azoderivate der Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-6}O$.

1. Azoderivate des Phenols $C_6H_6O = C_6H_5 \cdot OH$.

Monoazoderivate des Phenols.

2 - Benzolazo - phenol, 2 - Oxy - azobenzol, o - Oxy - azobenzol $C_{12}H_{10}ON_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 90)*. *B.* Entsteht neben anderen Produkten bei längerer Belichtung von Benzaldoxim-N-phenyläther (Ergw. Bd. XI/XII, S. 171) mit Sonnenlicht unter Luftzutritt (ALESSANDRI, *R. A. L.* [5] **19** II, 129). Aus dem sauren Sulfat des 5-Amino-2-oxy-azobenzols beim Kochen mit Natriumnitrit in Alkohol (HEWITT, RATCLIFFE, *Soc.* **101**, 1767). Aus dem Hydrochlorid des 5-Amino-2-oxy-azobenzols beim Diazotieren mit Amylnitrit in Eisessig und Kochen der Diazoniumverbindung mit Cuprooxyd in alkoh. Lösung (WOROSHZOW, Ж. **43**, 790; *J. pr.* [2] **84**, 532).

OH
C_6H_5·N:N·C_6H_5 (Formel)

Anisol-⟨2 azo 2⟩-anisol, 2.2'-Dimethoxy-azobenzol, o.o'-Azoanisol $C_{14}H_{14}O_2N_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ *(vgl. S. 92)*. Über eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 109.

γ-[2-Äthoxy-benzolazo]-α-[2-äthoxy-phenylhydrazono]-glutaconsäurediäthylester $C_{25}H_{30}O_6N_4 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5):CH \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5):N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Behandeln von 1 Mol Glutaconsäurediäthylester mit 2 Mol diazotiertem o-Phenetidin bei Gegenwart von Natriumacetat in verd. Alkohol (HENRICH, *A.* **376**, 144). — Dunkelrote Krystalle (aus Benzol). F: 195°; die Schmelze ist blau. Leicht löslich in kaltem Benzol und Chloroform, mäßig löslich in Alkohol und Essigester. — Wird beim Übergießen mit Eisessig braun und löst sich darin beim Erwärmen. Färbt konz. Schwefelsäure grünblau; beim Zufügen von Dichromat wird die Lösung braun.

1-Äthoxy-benzol-diazosulfonsäure-(2), o-Phenetoldiazosulfonsäure $C_8H_{10}O_4N_2S = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot SO_3H$. *B.* Das Natriumsalz entsteht aus diazotiertem o-Phenetidin beim Behandeln mit Natriumsulfit und Natronlauge in der Kälte (FRANZEN, SCHMIDT, *J. pr.* [2] **96**, 15). — $NaC_8H_9O_4N_2S$. Schwefelgelbe Krystalle (aus Alkohol). Verpufft bei 170°, ohne vorher zu schmelzen. Sehr leicht löslich in siedendem Alkohol.

4 - Benzolazo - phenol, 4 - Oxy - azobenzol, p - Oxy - azobenzol $C_{12}H_{10}ON_2 = C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot OH$ *(S. 96)*. *B.* Neben wenig 2.4-Bis-benzolazo-phenol beim Aufbewahren von Benzoldiazoniumacetat in stark verdünnter Lösung (PONZIO, *G.* **43** I, 560). Aus N-Nitroso-N-phenyl-harnstoff beim Behandeln mit Phenol in Natronlauge (HAAGER, *M.* **32**, 1099). — 4-Oxy-azobenzol ist monotrop dimorph (SCHAUM, SCHAELING, KLAUSING, *A.* **411**, 193). Orangegelbe Nadeln (aus Alkohol), F: 152° (H.). Gelbe Blättchen (aus Benzol), F: 154° (P.), 154—155° (SALANT, BENGIS, *J. biol. Chem.* **27**, 409). Diffusion des Natriumsalzes in Wasser: SKRAUP, *B.* **49**, 2152. Molekular-Refraktion von Lösungen in Alkohol, Amylalkohol, Buttersäurepropylester und Chloroform sowie in Natriumäthylat- und Kaliumäthylat-Lösungen: HANTZSCH, MEISENBURG, *B.* **43**, 101. Absorptionsspektrum in alkoh. Lösung: SIRCAR, *Soc.* **109**, 768; H., ROBERTSON, *B.* **43**, 109; in alkalisch-alkoholischer Lösung: SI.; GHOSH, WATSON, *Soc.* **111**, 817; Absorptionsspektra verschiedener Salze: H., R. Lichtabsorption des 4-Oxy-azobenzols und seiner Salze in verschiedenen Lösungsmitteln und Lösungsmittel-Gemischen: H., R., *B.* **43**, 116. Magnetische Susceptibilität: PASCAL, *C. r.* **150**, 1168; *Bl.* [4] **9**, 872. — Liefert beim Erwärmen mit konz. Wasserstoffperoxyd in Eisessig auf dem Wasserbad die α-Form und die β-Form des 4-Oxy-azoxybenzols und ein gelbliches, in Alkalien lösliches Pulver, das bei 242° unter Zersetzung schmilzt (ANGELI, *R. A. L.* [5] **23** I, 566; II, 30, 34). Über die Oxydation mit Kaliumpermanganat in saurer Lösung vgl. SARKAR, DUTTA, *Z. anorg. Ch.* **67**, 229. Bei der elektrolytischen Reduktion von 4-Oxy-azobenzol in alkoholisch-salzsaurer Lösung entstehen 4-Amino-phenol und Anilin (PUXEDDU, *G.* **48** II, 28). 4-Oxy-azobenzol liefert bei Einw. von Chlor in wäßr. Suspension sowie beim Behandeln mit unterchloriger Säure Benzoldiazoniumchlorid und 2.4.6-Trichlor-phenol; entsprechend entstehen beim Behandeln mit Brom in Wasser Benzoldiazoniumbromid und

2.4.6-Tribrom-phenol (SCHMIDT, *J. pr.* [2] 85, 237). Über die Einw. von Salpetersäure verschiedener Konzentration vgl. CHARRIER, FERRERI, *G.* 44 I, 170. 4-Oxy-azobenzol liefert mit Äthylenoxyd beim Erhitzen in 98%igem Alkohol bei Gegenwart von Natriumäthylat oder beim Erhitzen in ca. 43%igem Alkohol im Rohr 4-[β-Oxy-äthoxy]-azobenzol (S. 236), mit Propylenoxyd Propylenglykol-mono-[4-benzolazo-phenyläther] (S. 236) (BOYD, MARLE, *Soc.* 105, 2137); Geschwindigkeit dieser Reaktionen bei 70,4°: B., M., *Soc.* 105, 2123. — Nach Verfütterung von 4-Oxy-azobenzol an Kaninchen findet sich im Harn das „glucuronsaure Salz des 4-Oxy-azobenzols" $C_{18}H_{20}O_8N_2$ (s. u.) (SALANT, BENGIS, *J. biol. Chem.* 27, 408).

Salze. Die nachstehenden Metallsalze des 4-Oxy-azobenzols wurden von HANTZSCH, ROBERTSON (*B.* 43, 114) dargestellt; mit Ausnahme des Lithiumsalzes sind sie sehr leicht löslich in Alkohol und Methanol, weniger leicht löslich in Amylalkohol, Aceton, Essigester und Pyridin, unlöslich in Chloroform, Äther, Benzol und den übrigen Kohlenwasserstoffen; die von Krystall-Lösungsmitteln freien Salze absorbieren sehr schnell Wasser an der Luft, die alkoholhaltigen Salze sind an feuchter Luft ziemlich beständig; Absorptionsspektra verschiedener Salze: H., R., *B.* 43, 109, 116. — $LiC_{12}H_9ON_2$. Hellgelb. Löslich in Äther. — $LiC_{12}H_9ON_2 + 0,5\,C_2H_5\cdot OH$. Orangegelb. Schwer löslich in Alkohol. — $NaC_{12}H_9ON_2$. Dunkelorange. — $NaC_{12}H_9ON_2 + 0,5C_2H_5\cdot OH$. Orange. — $KC_{12}H_9ON_2$. Rot. — $KC_{12}H_9ON_2 + 0,5C_2H_5\cdot OH$. Orange. — $KC_{12}H_9ON_2 + 0,5CH_3\cdot CO\cdot CH_3$. Orange. — $KC_{12}H_9ON_2 + 0,5CH_3\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Orange. — $KC_{12}H_9ON_2$ + 0,5 Pyridin. Orange. — $RbC_{12}H_9ON_2$. Dunkelrot. — $RbC_{12}H_9ON_2 + 0,5CH_3\cdot OH$. Orange. — $RbC_{12}H_9ON_2$ + 0,5 Pyridin. Orange. — Caesiumsalz. Ziegelrot. – $CsC_{12}H_9ON_2 + 0,5CH_3\cdot OH$. Orange. – $CsC_{12}H_9ON_2$ + 0,5 Pyridin. Orange. — Silbersalz. Wird meist zuerst in einer roten Form erhalten, die schon in Berührung mit Lösungsmitteln in eine gelbe Form übergeht. — Thalliumsalz. Orange.

$C_{12}H_{10}ON_2 + 2HNO_3$. Granatrote Blättchen. Zersetzt sich gegen 75° (CHARRIER, FERRERI, *G.* 44 I, 407). Hygroskopisch. Liefert beim Erwärmen in Chloroform, Benzol oder am besten in wasserfreiem Benzin auf dem Wasserbad Benzoldiazoniumnitrat und 4-Nitrophenol. — Dipropylammoniumsalz. Absorptionsspektrum in Chloroform: HANTZSCH, ROBERTSON, *B.* 43, 109. Lichtabsorption in Benzol: H., R., *B.* 43, 121.

„Glucuronsaures Salz des 4-Oxy-azobenzols" $C_{18}H_{20}O_8N_2$. *B.* Findet sich im Harn von Kaninchen nach Verfütterung von 4-Oxy-azobenzol (SALANT, BENGIS, *J. biol. Chem.* 27, 408). — Gelbe Platten oder Prismen (aus verd. Alkohol). F: 164—165° (Zers.). — Liefert beim Kochen mit verd. Salzsäure 4-Oxy-azobenzol. — Färbt Wolle hellgelb.

[4-Chlor-benzol]-⟨1 azo 4⟩-phenol, 4'-Chlor-4-oxy-azobenzol $C_{12}H_9ON_2Cl$ = Cl·⟨⟩·N:N·⟨⟩·OH *(S. 98)*. $C_{12}H_9ON_2Cl + 0,5H_2O$. Hellroter Niederschlag. Verwandelt sich zuweilen schon in Lösung in die gelbe wasserfreie Form; verliert das Wasser an der Luft (HANTZSCH, ROBERTSON, *B.* 43, 116). — Über Metallsalze des 4'-Chlor-4-oxy-azobenzols vgl. H., R., *B.* 43, 106.

[4-Brom-benzol]-⟨1 azo 4⟩-phenol, 4'-Brom-4-oxy-azobenzol $C_{12}H_9ON_2Br$ = Br·⟨⟩·N:N·⟨⟩·OH *(S. 99)*. *B.* Aus niedrigerschmelzendem 4-Brom-azoxybenzol beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure (ANGELI, VALORI, *R. A. L.* [5] 21 I, 165). — Gelbbraune Krystalle (aus Benzol). F: 157° (A., V.). Wird beim vorsichtigen Ansäuern einer auf 0° abgekühlten ammoniakalischen Lösung in Form eines dunkelroten, ziemlich beständigen Hydrats erhalten (HANTZSCH, ROBERTSON, *B.* 43, 116). Absorptionsspektrum in alkoholischer und in alkoholisch-alkalischer Lösung: SIRCAR, *Soc.* 109, 769, 771. — Liefert beim Behandeln mit konz. Wasserstoffperoxyd in Eisessig 4'-Brom-4-oxy-azoxybenzol sowie ein gelbes krystallines Pulver, das sehr wenig löslich ist und sich gegen 260° zersetzt (ANGELI, *R. A. L.* [5] 23 I, 567). — Lithiumsalz. Hellgelb (H., R., *B.* 43, 106). — Natriumsalz. Orange (H., R., *B.* 43, 106). — Kaliumsalz. Rot (H., R., *B.* 43, 106). — $KC_{12}H_8ON_2Br + 0,5CH_3\cdot OH$ (H., R., *B.* 43, 116). — $KC_{12}H_8ON_2Br$ + 0,5 Pyridin (H., R., *B.* 43, 116). — Rubidiumsalz. Rot (H., R., *B.* 43, 106). — Caesiumsalz. Rot (H., R., *B.* 43, 106). — Silbersalz. Existiert in einer gelben stabilen und in einer roten labilen Form (H., R., *B.* 43, 106).

[4-Jod-benzol]-⟨1 azo 4⟩-phenol, 4'-Jod-4-oxy-azobenzol $C_{12}H_9ON_2I$ = I·⟨⟩·N:N·⟨⟩·OH. *B.* Aus diazotiertem 4-Jod-anilin und Phenol in alkal. Lösung (CHATTAWAY, CONSTABLE, *Soc.* 105, 128). — Goldbraune Tafeln (aus Alkohol). F: 172°.

[2-Nitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-phenol, 2'-Nitro-4-oxy-azobenzol $C_{12}H_9O_3N_3$, s. nebenstehende Formel *(S. 99)*. Absorptionsspektrum in Alkohol und in alkoh. Natriumäthylat-Lösung: BALY, TUCK, MARSDEN, *Soc.* 97, 1496.

NO_2
⟨⟩·N:N·⟨⟩·OH

[3-Nitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-phenol, 3'-Nitro-4-oxy-azobenzol $C_{12}H_9O_3N_3$, s. nebenstehende Formel *(S. 99)*. Absorptionsspektrum in Alkohol und in alkoh. Natriumäthylat-Lösung: BALY, TUCK, MARSDEN, *Soc.* 97, 1496.

O_2N
⟨⟩·N:N·⟨⟩·OH

[4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-phenol, 4'-Nitro-4-oxy-azobenzol $C_{12}H_9O_3N_3$ = $O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot OH$ *(S. 100)*. *B.* Aus den beiden Formen des 4-Nitro-azoxybenzols beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (ANGELI, VALORI, *R. A. L.* [5] **21** I, 734). — Krystalle (aus Benzol). F: 213° (A., V.). Absorptionsspektrum in Alkohol: BALY, TUCK, MARSDEN, *Soc.* **97**, 1497; POPE, WILLETT, *Soc.* **103**, 1261; SIRCAR, *Soc.* **109**, 766. Absorptionsspektrum des Natriumsalzes in Alkohol: B., T., M.; P., W.; des Kaliumsalzes in Alkohol: S.

S. 100, Z. 5 v. o. statt „B. **25**" *lies „B.* **28**".

[4-Brom-2-nitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-phenol, 4'-Brom-2'-nitro-4-oxy-azobenzol $C_{12}H_8O_3N_3Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Brom-2-nitro-anilin beim Diazotieren und Kuppeln mit Phenol in essigsaurer Lösung (VALORI, *R. A. L.* [5] **21** I, 798). Aus 4-Brom-2-nitro-azoxybenzol beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (V., *R. A. L.* [5] **21** I, 797). — Rote Nadeln (aus Benzol). F: 176°.

NO_2
$Br\cdot C_6H_3\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot OH$

[2.4-Dinitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-phenol, 2'.4'-Dinitro-4-oxy-azobenzol $C_{12}H_8O_5N_4$, s. nebenstehende Formel *(S. 100)*. *B.* Aus 4-Oxy-azobenzol beim Behandeln mit Salpetersäure (D: 1,40) in der Kälte, neben anderen Produkten (CHARRIER, FERRERI, *G.* **44** I, 172). — Orangegelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 204°. Sehr schwer löslich in Alkohol.

NO_2
$O_2N\cdot C_6H_3\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot OH$

[2.6-Dinitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-phenol, 2'.6'-Dinitro-4-oxy-azobenzol $C_{12}H_8O_5N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2.6-Dinitrophenylhydrazin-hydrochlorid und Chinon in Alkohol (BORSCHE, RANTSCHEFF, *A.* **379**, 173). — Braungelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 172°. Löst sich in Natronlauge mit dunkelroter Farbe.

NO_2
$C_6H_3\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot OH$
NO_2

[4-Brom-2.6-dinitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-phenol, 4'-Brom-2'.6'-dinitro-4-oxy-azobenzol $C_{12}H_7O_5N_4Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Brom-2.6-dinitro-azoxybenzol beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (VALORI, *R. A. L.* [5] **22** II, 132). — Orangerote Krystalle (aus Benzin). F: 224°. Löslich in verd. Kaliumcarbonat-Lösung.

NO_2
$Br\cdot C_6H_2\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot OH$
NO_2

4-Benzolazo-phenol-methyläther, 4-Benzolazo-anisol, 4-Methoxy-azobenzol $C_{13}H_{12}ON_2$ = $C_6H_5\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$ *(S. 100)*. Magnetische Susceptibilität: PASCAL, *C. r.* **150**, 1168; *Bl.* [4] **9**, 872. — Liefert beim Behandeln mit Salpetersäure (D: 1,40) Benzoldiazoniumnitrat und 4-Nitro-anisol (CHARRIER, FERRERI, *G.* **44** I, 174).

[2.4-Dinitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-phenol-methyläther, [2.4-Dinitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-anisol, 2'.4'-Dinitro-4-methoxy-azobenzol $C_{13}H_{10}O_5N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2.4-Dinitro-benzoldiazoniumsulfat und Anisol in Eisessig (K. H. MEYER, IRSCHICK, SCHLÖSSER, *B.* **47**, 1747). Aus 2'.4'-Dinitro-4-oxy-azobenzol durch Behandeln mit Dimethylsulfat und Alkalilauge in Methanol (M., I., SCH., *B.* **47**, 1748). — Orangerote Nadeln (aus Essigester). F: 178°. Leicht löslich in Aceton, ziemlich schwer in Benzol und Essigester, schwer in Ligroin. — Beständig gegen Alkalien; wird durch Kochen mit konz. Salzsäure + Eisessig verseift.

NO_2
$O_2N\cdot C_6H_3\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$

4-Benzolazo-phenol-äthyläther, 4-Benzolazo-phenetol, 4-Äthoxy-azobenzol $C_{14}H_{14}ON_2$ = $C_6H_5\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$ *(S. 100)*. *B.* Aus 4-Oxy-azobenzol beim Behandeln mit Diäthylsulfat und Kalilauge (CHARRIER, FERRERI, *G.* **44** I, 175). Aus Nitrosobenzol und p-Phenetidin (ANGELI, VALORI, *R. A. L.* [5] **21** I, 731). Aus der α-Form und der β-Form des 4-Äthoxy-azoxybenzols beim Behandeln mit Aluminiumamalgam in Äther und nachfolgenden Oxydieren mit gelbem Quecksilberoxyd (A., V.). — F: 77—78° (JACOBSON, W. FISCHER, *B.* **25**, 994), 78° (CH., F.). Kp: 339—340° (geringe Zersetzung) (CH., F.). — Liefert beim Behandeln mit konz. Wasserstoffperoxyd in Eisessig bei 70—80° die α-Form und die β-Form des 4-Äthoxy-azoxybenzols (A., V.). Bei Einw. von Salpetersäure (D: 1,40) entstehen Benzoldiazoniumnitrat und p-Nitro-phenetol (CH., F.).

[4-Brom-benzol]-⟨1 azo 4⟩-phenol-äthyläther, [4-Brom-benzol]-⟨1 azo 4⟩-phenetol, 4'-Brom-4-äthoxy-azobenzol $C_{14}H_{13}ON_2Br$ = $Br\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4'-Brom-4-äthoxy-azoxybenzol durch Reduktion mit Aluminiumamalgam und folgende Behandlung mit Quecksilberoxyd (ANGELI, *R. A. L.* [5] **23** I, 568). Aus 4'-Brom-4-oxy-azobenzol und Äthyljodid bei Gegenwart von Natriumäthylat (A.). — Goldgelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 136°.

[2-Nitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-phenol-äthyläther, [2-Nitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-phenetol, 2'-Nitro-4-äthoxy-azobenzol $C_{14}H_{13}O_3N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2'-Nitro-4-oxy-azobenzol beim Behandeln mit Äthylbromid und Natriumäthylat in siedendem Alkohol (BALY, TUCK, MARSDEN, *Soc.* 97, 1501). — Bronzefarbene Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 88°. Zum Absorptionsspektrum vgl. B., T., M., *Soc.* 97, 1498.

[Formel: NO_2 (ortho) — C_6H_4·N:N·C_6H_4·O·C_2H_5]

[3-Nitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-phenol-äthyläther, [3-Nitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-phenetol, 3'-Nitro-4-äthoxy-azobenzol $C_{14}H_{13}O_3N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3'-Nitro-4-oxy-azobenzol beim Kochen mit Äthylbromid und Natriumäthylat in Alkohol (BALY, TUCK, MARSDEN, *Soc.* 97, 1501). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 96°. Zum Absorptionsspektrum vgl. B., T., M., *Soc.* 97, 1498.

[Formel: O_2N (meta) — C_6H_4·N:N·C_6H_4·O·C_2H_5]

[4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-phenol-äthyläther, [4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-phenetol, 4'-Nitro-4-äthoxy-azobenzol $C_{14}H_{13}O_3N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4'-Nitro-4-oxy-azobenzol beim Kochen mit Äthylbromid und Natriumäthylat in Alkohol (BALY, TUCK, MARSDEN, *Soc.* 97, 1501). — Dunkelgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 155°. Zum Absorptionsspektrum vgl. B., T., M., *Soc.* 97, 1498.

[2.4-Dinitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-phenol-äthyläther, [2.4-Dinitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-phenetol, 2'.4'-Dinitro-4-äthoxy-azobenzol $C_{14}H_{12}O_5N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2.4-Dinitro-benzoldiazoniumsulfat und Phenetol in Eisessig (K. H. MEYER, IRSCHICK, SCHLÖSSER, *B.* 47, 1748). — Orangerote Nadeln. F: 165°.

[Formel: $O_2N\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$]

4-Benzolazo-phenol-allyläther, 4-Allyloxy-azobenzol $C_{15}H_{14}ON_2 = C_6H_5\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. *B.* Aus 4-Oxy-azobenzol beim Kochen mit Allylbromid und Kaliumcarbonat in Aceton (CLAISEN, EISLEB, *A.* 401, 42). — Gelbrote Nadeln oder Prismen (aus Methanol). F: 52°. — Liefert beim Erhitzen in siedendem Petroleum vom Kp: 230° 4-Oxy-3-allyl-azobenzol.

4-Benzolazo-phenol-[β-oxy-äthyläther], 4-[β-Oxy-äthoxy]-azobenzol $C_{14}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus 4-Oxy-azobenzol beim Erhitzen mit Äthylenoxyd in ca. 43%igem Alkohol oder bei Gegenwart von Natriumäthylat in 98%igem Alkohol (BOYD, MARLE, *Soc.* 105, 2123, 2137). — Orangefarbene Nadeln (aus Benzol). F: 100°.

4-Benzolazo-phenol-[β-oxy-propyläther] oder 4-Benzolazo-phenol-[β-oxy-isopropyläther], Propylenglykol-mono-[4-benzolazo-phenyläther] $C_{15}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_3$ oder $C_6H_5\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus 4-Oxy-azobenzol beim Erhitzen mit Propylenoxyd in Alkohol bei Gegenwart von Natriumäthylat im Rohr (BOYD, MARLE, *Soc.* 105, 2123, 2137). — Orangefarbene Krystalle (aus Petroläther). F: 99—101,5°.

4-Benzolazo-phenol-acetat, 4-Acetoxy-azobenzol $C_{14}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$ *(S. 102).* Krystallisiert aus Ligroin oder Alkohol in farblosen und gelben Nadeln; die gelbe Form ist beständiger (PONZIO, *G.* 43 I, 561). — Liefert beim Behandeln mit konz. Wasserstoffperoxyd in Eisessig bei 80° die α-Form und die β-Form des 4-Acetoxy-azoxybenzols (ANGELI, *R. A. L.* [5] 23 I, 564).

4-Benzolazo-phenol-benzoat, 4-Benzoyloxy-azobenzol $C_{19}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$ *(S. 103).* Krystallisiert aus Alkohol oder Ligroin in farblosen und gelben Nadeln; die farblose Form verwandelt sich im Verlauf von 24 Stdn. in die gelbe Form (PONZIO, *G.* 43 I, 561). F: 138°.

4-p-Toluolazo-phenol, Toluol-⟨4 azo 4⟩-phenol, 4'-Oxy-4-methyl-azobenzol $C_{13}H_{12}ON_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot OH$ *(S. 106).* *B.* Aus Benzochinon-(1.4)-mono-[benzoyl-p-tolylhydrazon] beim Behandeln mit heißer alkoholischer Kalilauge oder besser mit konz. Schwefelsäure (McPHERSON, STRATTON, *Am. Soc.* 37, 911). — Orangegelbe Krystalle (aus Benzol + Ligroin). F: 152° (McPH., ST.). — $C_{13}H_{12}ON_2 + 2HNO_3$. Rote Nadeln oder Blättchen (aus Äther), rote Nadeln (aus Chloroform). F: 54—55°; zersetzt sich gegen 71° (CHARRIER, FERRERI, *G.* 44 I, 408). Löslich in Alkohol und Äther, ziemlich leicht löslich in Chloroform. Liefert beim Erhitzen in Gegenwart von Ligroin 4-Nitro-phenol und p-Toluoldiazoniumnitrat.

4-p-Toluolazo-phenol-methyläther, 4-p-Toluolazo-anisol, 4'-Methoxy-4-methyl-azobenzol $C_{14}H_{14}ON_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 4-Nitroso-toluol mit p-Anisidin in Alkohol + Eisessig (WIELAND, *B.* 48, 1107). Entsteht neben anderen Produkten beim Erhitzen von 4'-Methoxy-4-methyl-hydrazobenzol mit absol. Alkohol auf 144° (W.). — Orangegelbe Prismen (aus Alkohol). Beginnt bei 104° zu erweichen;

F: 110—111°. Ziemlich leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln. Langsam flüchtig mit Wasserdampf. — Wird durch Zinkstaub in wäßrig-alkoholischem Ammoniak zu 4'-Methoxy-4-methyl-hydrazobenzol reduziert.

4-p-Toluolazo-phenol-benzoat, 4'-Benzoyloxy-4-methyl-azobenzol $C_{20}H_{16}O_2N_2$ = $CH_3\cdot\langle\rangle\cdot N:N\cdot\langle\rangle\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$ *(S. 107)*. Rötlichgelbe Nadeln (aus Ligroin). F: 159° (McPherson, Stratton, *Am. Soc.* **37**, 912).

[4-Nitro-naphthalin]-⟨1 azo 4⟩-phenol $C_{16}H_{11}O_3N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem 4-Nitro-naphthylamin-(1) und Phenol in alkal. Lösung (Sircar, *Soc.* **109**, 772). — Rötliche Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 182—183°. Löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol, mäßig löslich in Äther, Chloroform und Methanol, unlöslich in Wasser. Unlöslich in kalten Alkalien; löst sich in siedenden Alkalien sowie in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe. Absorptionsspektrum in Alkohol und in alkoh. Kalilauge: S., *Soc.* **109**, 768, 770. — Färbt Wolle hellgelb.

$O_2N\cdot\langle\rangle\cdot N:N\cdot\langle\rangle\cdot OH$

[2-Chlor-naphthalin]-⟨1 azo 4⟩-phenol-methyläther, [2-Chlor-naphthalin]-⟨1 azo 4⟩-anisol $C_{17}H_{13}ON_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Anisol-⟨4 azo 1⟩-naphthol-(2) beim Erwärmen mit Phosphorpentachlorid (Charrier, Ferreri, *G.* **41** II, 726). — Orangerote Prismen oder gelbrote Schuppen (aus Alkohol). F: 87°. Leicht löslich in Chloroform, Äther, Benzol und Schwefelkohlenstoff, mäßig löslich in heißem Alkohol, schwer in Benzin. — Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub in Eisessig 2-Chlor-naphthylamin-(1) und p-Anisidin. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit rotvioletter Farbe.

Cl
$\langle\rangle\cdot N:N\cdot\langle\rangle\cdot O\cdot CH_3$

[2-Chlor-naphthalin]-⟨1 azo 4⟩-phenol-äthyläther, [2-Chlor-naphthalin]-⟨1 azo 4⟩-phenetol $C_{18}H_{15}ON_2Cl = C_{10}H_6Cl\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Phenetol-⟨4 azo 1⟩-naphthol-(2) beim Erwärmen mit Phosphorpentachlorid (Charrier, Ferreri, *G.* **41** II, 728). — Orangegelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 94°. Leicht löslich in Chloroform, Äther, Benzol und Schwefelkohlenstoff, schwer in Benzin und heißem Alkohol. — Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub in Eisessig 2-Chlor-naphthylamin-(1) und p-Phenetidin. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe.

Phenol-⟨4 azo 4⟩-phenol, 4.4'-Dioxy-azobenzol, p.p'-Azophenol $C_{12}H_{10}O_2N_2$ = $HO\cdot\langle\rangle\cdot N:N\cdot\langle\rangle\cdot OH$ *(S. 110)*.

a) α-Form des p.p'-Azophenols, gewöhnliches p.p'-Azophenol $C_{12}H_{10}O_2N_2$ = $\begin{matrix}HO\cdot C_6H_4\cdot N\\ \|\\ N\cdot C_6H_4\cdot OH\end{matrix}$ (?). Das Hydrat der grünen Form liefert beim Kochen mit feuchtem Äther oder Eisessig, mitunter auch beim Aufbewahren, ein zweites gelbes Hydrat, das beim Erhitzen in eine ziegelrote wasserfreie Form übergeht (Robertson, *Soc.* **103**, 1475, 1478; vgl. auch Willstätter, Benz, *B.* **40**, 1578). Bei ca. 50° geht die rote Form in die grüne Form über (R.). Beide Hydrate sind unverändert löslich in Alkohol und Methanol und können in die Natriumsalze verwandelt und aus diesen zurückgewonnen werden (R.). α-p.p'-Azophenol liefert bei allmählichem Zusatz von Brom in viel Eisessig bei Gegenwart von Natriumacetat α-3.5.3'.5'-Tetrabrom-4.4'-dioxy-azobenzol; gibt man die ganze Brommenge auf einmal in konzentrierter Lösung zu, so erhält man das Dibromid des p.p'-Azophenols $C_{12}H_{10}O_2N_2 + Br_2$ (s. u.) und wenig β-3.5.3'.5'-Tetrabrom-4.4'-dioxy-azobenzol (R.). Bei langsamem Zusatz von wenig mehr als der berechneten Menge Salpetersäure in Eisessig entstehen 3.5.3'.5'-Tetranitro-4.4'-dioxy-azobenzol und 2.4-Dinitro-phenol (R.). — Über Metallsalze des α-p.p'-Azophenols vgl. Hantzsch, *B.* **43**, 2513.

b) β-Form des p.p'-Azophenols $C_{12}H_{10}O_2N_2$ = $\begin{matrix}HO\cdot C_6H_4\cdot N\\ \|\\ HO\cdot C_6H_4\cdot N\end{matrix}$ (?). Liefert bei vorsichtigem Behandeln mit einer verd. Lösung von Brom in Eisessig bei Gegenwart von Natriumacetat β-3.5.3'.5'-Tetrabrom-4.4'-dioxy-azobenzol; schnelle Einw. einer konz. Lösung von Brom in Eisessig führt zu dem Dibromid des p.p'-Azophenols $C_{12}H_{10}O_2N_2 + Br_2$ (s. u.) (R., *Soc.* **103**, 1477). Bei Einw. von Salpetersäure in Eisessig entstehen 3.3'-Dinitro-4.4'-dioxy-azobenzol und 2.4-Dinitro-phenol (R., *Soc.* **103**, 1473, 1476). — Über Metallsalze des β-p.p'-Azophenols vgl. Hantzsch, *B.* **43**, 2513.

Dibromid $C_{12}H_{10}O_2N_2 + Br_2$. *B.* Bei raschem Zusatz einer konz. Lösung von Brom in Eisessig zu einer gesättigten essigsauren Lösung von α- oder β-p.p'-Azophenol (Robertson, *Soc.* **103**, 1477). — Roter Niederschlag. Zersetzt sich bei 100° unter Grünfärbung. Unlöslich in organischen Lösungsmitteln, löslich in wäßr. Alkalien. Macht aus Kaliumjodid Jod frei.

Anisol-⟨4 azo 4⟩-anisol, 4.4'-Dimethoxy-azobenzol, p.p'-Azoanisol $C_{14}H_{14}O_2N_2$ = $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$ *(S. 112)*. Magnetische Susceptibilität: Pascal, *C. r.* **150**, 1168; *Bl.* [4] **9**, 870.

Phenetol - ⟨4 azo 4⟩ - phenetol, 4.4′ - Diäthoxy - azobenzol, p.p′ - Azophenetol $C_{16}H_{18}O_2N_2 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$ *(S. 112).* Magnetische Susceptibilität: PASCAL, *C. r.* **150**, 1168; *Bl.* [4] **9**, 870.

4-Oxy-4′-phenoxy-azobenzol $C_{18}H_{14}O_2N_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-Amino-diphenyläther durch Diazotieren und Kuppeln mit Phenol (MAILHE, *C. r.* **154**, 1241; *Bl.* [4] **11**, 1015). — Gelbe Blättchen. F: 118°. — Liefert beim Behandeln mit rauchender Schwefelsäure ein Produkt, das Wolle und Seide braun färbt.

[4-Methoxy-benzolazo]-ameisensäurenitril, 1-Methoxy-benzol-diazocyanid-(4), p-Anisoldiazocyanid $C_8H_7ON_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot CN$ *(S. 116).* Absorptionsspektrum in 15%iger wäßriger Blausäure: HANTZSCH, LIFSCHITZ, *B.* **45**, 3029.

[4 - Äthoxy - benzolazo] - ameisensäureamid, 4 - Äthoxy - benzolazoformamid $C_9H_{11}O_2N_3 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot CO \cdot NH_2$ *(S. 116).* *B.* Beim Kochen von 4-Oxy-benzolazoformamid (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 345) mit Äthyljodid und Silberoxyd in Aceton (HEILBRON, HENDERSON, *Soc.* **103**, 1415). — Orangerote Blättchen (aus Methanol). F: 162°. Löslich in Wasser, Alkohol und Aceton, unlöslich in Chloroform und Benzol. Absorptionsspektrum in Alkohol: H., H., *Soc.* **103**, 1406.

[4 - Acetoxy - benzolazo] - ameisensäureamid, 4 - Acetoxy - benzolazoformamid $C_9H_9O_3N_3 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus dem Natriumsalz des 4-Oxy-benzolazoformamids (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 345) bei Einw. von Acetylchlorid in Alkohol (HEILBRON, HENDERSON, *Soc.* **103**, 1415). — Orangerote Nadeln (aus Alkohol). F: 158° (Zers.). Absorptionsspektrum in Alkohol: H., H., *Soc.* **103**, 1407.

Benzol - ⟨1 azo 1⟩ - benzol - ⟨4 azo 4⟩ - phenol $C_{18}H_{14}ON_4$ = ⬡·N:N·⬡·N:N·⬡·OH *(S. 118).* *B.* Aus diazotiertem 4-Amino-azobenzol und Phenol in essigsaurer Lösung (ANGELI, *R. A. L.* [5] **22** I, 847). Aus 1.4-Bis-benzolazoxy-benzol vom Schmelzpunkt 155° beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure durch 1-stdg. Erhitzen auf dem Wasserbad oder längeres Aufbewahren bei gewöhnlicher Temperatur (A., *R. A. L.* [5] **22** I, 358). Aus 1.4-Bis-benzolazoxy-benzol vom Schmelzpunkt 168° beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 100° (A., *R. A. L.* [5] **22** I, 849). — Blättchen von grüngelbem Metallglanz (aus Benzol); schmilzt bei 185° zu einer roten Flüssigkeit (A., *R. A. L.* [5] **22** I, 358). — Liefert beim Behandeln mit konz. Wasserstoffperoxyd in Eisessig drei Formen des 1-Benzolazoxy-4-[4-oxy-benzolazoxy]-benzols (F: 175°, 185° und 200°) (A., *R. A. L.* [5] **23** I, 569). — Löst sich in Alkalien mit rotbrauner Farbe (A., *R. A. L.* [5] **22** I, 358).

[4 - Nitro - benzol] - ⟨1 azo 1⟩ - benzol - ⟨4 azo 4⟩ - phenol $C_{18}H_{13}O_3N_5$ = O_2N·⬡·N:N·⬡·N:N·⬡·OH. *B.* Aus diazotiertem 4′-Nitro-4-amino-azobenzol und Phenol in alkal. Lösung (POPE, WILLETT, *Soc.* **103**, 1261). — Braune Krystalle (aus Eisessig). F: 263°. Schwer löslich in Eisessig. Absorptionsspektra der freien Verbindung und ihres Natriumsalzes in Alkohol: P., W., *Soc.* **103**, 1262. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe. — Natriumsalz. Purpurfarbener krystalliner Niederschlag. — Hydrochlorid. Violette Nadeln.

Benzol - ⟨1 azo 1⟩ - benzol - ⟨4 azo 4⟩ - phenol - äthyläther, Benzol - ⟨1 azo 1⟩ - benzol-⟨4 azo 4⟩-phenetol $C_{20}H_{18}ON_4$ = ⬡·N:N·⬡·N:N·⬡·O·C_2H_5. *B.* Aus Benzol-⟨1 azo 1⟩-benzol-⟨4 azo 4⟩-phenol beim Kochen mit Äthyljodid und Natriumäthylat in Alkohol (ANGELI, *R. A. L.* [5] **22** I, 848). — Rote Blättchen (aus Benzol). Schmilzt bei 138° zu einer trüben Flüssigkeit, wird dann wieder fest und schmilzt klar bei ca. 210°. — Liefert beim Behandeln mit konz. Wasserstoffperoxyd in Eisessig 1-Benzolazoxy-4-[4-äthoxy-benzolazoxy]-benzol (A., *R. A. L.* [5] **23** I, 569).

2.3′-Dinitro-diphenyl-4.4′-bis-[⟨azo 4⟩-phenol] $C_{24}H_{16}O_6N_6$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. LE FÈVRE, TURNER, *Soc.* **1926**, 1760; LE F., MOIR, T., *Soc.* **1927**, 2330. — *B.* Aus diazotiertem 2.3′-Dinitro-benzidin und Phenol in alkal. Lösung (CAIN, COULTHARD, MICKLETHWAIT, *Soc.* **103**, 2079). — Rötlichbraunes Pulver (aus Xylol). F: 240—245°.

HO·⬡·N:N·⬡(NO_2)—⬡(NO_2)·N:N·⬡·OH

3.3′-Dinitro-diphenyl-4.4′-bis-[⟨azo 4⟩-phenol] $C_{24}H_{16}O_6N_6$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem 3.3′-Dinitro-benzidin und Phenol in alkal. Lösung (CAIN, COULTHARD, MICKLETHWAIT, *Soc.* **103**, 2080). — Schwarzes amorphes Pulver (aus Eisessig). F: 250—255° (Zers.).

HO·⬡·N:N·⬡(O_2N)—⬡(NO_2)·N:N·⬡·OH

[3.5 - Dichlor - benzol] - ⟨1 azo 4⟩ - [3.5 - dichlor - phenol], 2.6.3'.5'-Tetrachlor-4-oxy-azobenzol $C_{12}H_6ON_2Cl_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben anderen Produkten aus 3.5-Dichlor-anilin beim Behandeln mit viel Natriumnitrit und verd. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (WILLSTÄTTER, SCHUDEL, *B.* 51, 785). Aus diazotiertem 3.5-Dichlor-anilin und 3.5-Dichlor-phenol in Sodalösung (W., SCH., *B.* 51, 786). — Braunrote Prismen (aus verd. Alkohol). F: 191—192° (korr.). Leicht löslich in Äther. — Natriumsalz. Gelbe Prismen. Verteilt sich zwischen Äther und sehr verd. Natronlauge und geht aus 20%iger Natronlauge bei einmaligem Ausschütteln quantitativ in Äther über.

4-Benzolazo-2.6-dibrom-phenol, 3.5-Dibrom-4-oxy-azobenzol $C_{12}H_8ON_2Br_2$, s. nebenstehende Formel (*S. 120*). — Salze: HANTZSCH, ROBERTSON, *B.* 43, 106, 116. Die Alkalisalze lösen sich in Alkohol, Äther und Pyridin; Lichtabsorption solcher Lösungen: H., R., *B.* 43, 121. — Lithiumsalz. Hellgelb. — $NaC_{12}H_7ON_2Br_2$. Gelb. — $KC_{12}H_7ON_2Br_2$. Orangegelb. — $KC_{12}H_7ON_2Br_2 + 0,5$ Pyridin. Orangefarbene Krystalle (aus Pyridin). — $RbC_{12}H_7ON_2Br_2$. Orangegelb. — $RbC_{12}H_7ON_2Br_2 + 0,5\,CH_3 \cdot OH$. Orangefarbene Krystalle (aus Methanol). — $CsC_{12}H_7ON_2Br_2$. Orangegelb. — Silbersalz. Rot.

[2.6 - Dibrom - phenol] - ⟨4 azo 4⟩ - [2.6 - dibrom - phenol], 3.5.3'.5' - Tetrabrom - 4.4' - dioxy - azobenzol $C_{12}H_6O_2N_2Br_4$, s. nebenstehende Formel. Existiert in zwei wahrscheinlich stereoisomeren Formen (ROBERTSON, *Soc.* 103, 1474).

a) α-Form (*S. 122*). *B.* Aus α-p.p'-Azophenol bei allmählichem Zufügen von Brom in viel Eisessig bei Gegenwart von Natriumacetat (R., *Soc.* 103, 1477). — Krystalle (aus Eisessig). F: 252° (Zers.). Absorptionsspektrum in Alkohol: R., *Soc.* 103, 1474.

b) β-Form. *B.* Aus β-p.p'-Azophenol analog der α-Form (ROBERTSON, *Soc.* 103, 1477). Aus α-p.p'-Azophenol bei schnellem Zufügen einer konz. Lösung von Brom in Eisessig (ROBERTSON, *Soc.* 103, 1477). — Krystalle (aus Eisessig). F: 272° (Zers.). Absorptionsspektrum in Alkohol: R., *Soc.* 103, 1474.

4 - Benzolazo - 2 - nitro - phenol, 3 - Nitro - 4 - oxy - azobenzol $C_{12}H_9O_3N_3$, s. nebenstehende Formel (*S. 123*). *B.* Aus 3-Nitro-4-äthoxy-azoxybenzol beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (VALORI, *R. A. L.* [5] 23 II, 291). Zur Bildung aus 4-Oxy-azobenzol durch Einw. von Salpetersäure vgl. CHARRIER, FERRERI, *G.* 44 I, 170. — Orangegelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 129° (CH., F.; V.).

[2 - Nitro - phenol] - ⟨4 azo 4⟩ - [2 - nitro - phenol], 3.3'-Dinitro - 4.4' - dioxy - azobenzol $C_{12}H_8O_6N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus β-p.p'-Azophenol bei Einw. von Salpetersäure in Eisessig (ROBERTSON, *Soc.* 103, 1476). — Krystalle (aus Eisessig). F: 240°. — Liefert beim Behandeln mit Brom in Eisessig bei Gegenwart von Natriumacetat x.x-Dibrom-3.3'-dinitro-4.4'-dioxy-azobenzol.

x.x-Dibrom-3.3'-dinitro-4.4'-dioxy-azobenzol $C_{12}H_6O_6N_4Br_2$. *B.* Aus 3.3'-Dinitro-4.4'-dioxy-azobenzol beim Behandeln mit Brom in Eisessig bei Gegenwart von Natriumacetat (ROBERTSON, *Soc.* 103, 1476). — F: 282°.

[2.6 - Dinitro - phenol] - ⟨4 azo 4⟩ - [2.6 - dinitro - phenol], 3.5.3'.5'-Tetranitro-4.4'-dioxy-azobenzol $C_{12}H_6O_{10}N_6$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus α-p.p'-Azophenol in Eisessig bei langsamem Zusatz von wenig mehr als der berechneten Menge Salpetersäure in Eisessig (ROBERTSON, *Soc.* 103, 1476). — Gelbe Krystalle (aus Eisessig). F: 230°.

4-Benzolazo-thiophenol-methyläther, 4-Methylmercapto-azobenzol $C_{13}H_{12}N_2S$ = $C_6H_5 \cdot N{:}N \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot CH_3$. *B.* Aus Äthylxanthogensäure - [4 - benzolazo - phenylester] bei längerem Kochen mit alkoh. Kalilauge und folgendem Erhitzen mit Methyljodid (FOX, POPE, *Soc.* 101, 1500). — Orangefarbene Nadeln (aus verd. Alkohol oder Essigsäure). F: 83° bis 84°. Leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln. Absorptionsspektrum in Alkohol: F., P. — $C_{13}H_{12}N_2S + 0,5H_2O$. *B.* Beim Aufbewahren des Hydrochlorids an feuchter Luft (F., P.). Hellrotbraunes Pulver. — $C_{13}H_{12}N_2S + HCl$. Rötlichbraunes Pulver. Zersetzt sich beim Erhitzen etwas oberhalb 100°. — $4C_{13}H_{12}N_2S + 2HCl + PtCl_4$. Violettes Pulver.

[4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-thiophenol-methyläther, 4′-Nitro-4-methylmercapto-azobenzol $C_{13}H_{11}O_2N_3S = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot S\cdot CH_3$. *B.* Aus diazotiertem 4-Nitro-anilin beim Kuppeln mit Thiophenol in alkal. Lösung und Kochen des neben 4-Nitro-benzol-diazo-thiophenyläther-(1) entstehenden Produkts mit Methyljodid in alkoh. Kalilauge (Fox, Pope, *Soc.* **101**, 1502). — Nadeln (aus Essigsäure). F: 137°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform, leicht in Eisessig. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit rötlich-brauner Farbe.

4-Benzolazo-thiophenol-äthyläther, 4-Äthylmercapto-azobenzol $C_{14}H_{14}N_2S = C_6H_5\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot S\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Äthylxanthogensäure-[4-benzolazo-phenylester] bei längerem Kochen mit alkoh. Kalilauge und folgendem Erhitzen mit überschüssigem Äthyljodid (Fox, Pope, *Soc.* **101**, 1502). — Gelbe Krystalle. F: 72°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — $C_{14}H_{14}N_2S + 0,5H_2O$. *B.* Aus dem Hydrochlorid beim Aufbewahren an feuchter Luft (F., P.). — $C_{14}H_{14}N_2S + HCl$. Zersetzt sich unterhalb 100°.

4.4′-Bis-methylmercapto-azobenzol $C_{14}H_{14}N_2S_2 = CH_3\cdot S\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot S\cdot CH_3$. *B.* Beim Durchleiten von Luft durch eine alkoholisch-alkalische Lösung von 4.4′-Bis-methylmercapto-hydrazobenzol unter Erwärmen (Brand, Wirsing, *B.* **45**, 1766). — Gelbrote Krystalle (aus Essigester). Schmilzt bei 177—178° zu einer dunkelroten Flüssigkeit. Sehr leicht löslich in Chloroform und Schwefelkohlenstoff, leicht in heißem Eisessig, Benzol, Toluol und Essigester, löslich in heißem Alkohol und Aceton, schwer löslich in Äther, Methanol und Petroläther. — Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Natronlauge in Alkohol 4.4′-Bis-methylmercapto-hydrazobenzol. — Löst sich in konz. Mineralsäuren und starken organischen Säuren mit tiefblauer Farbe. — Hydrochlorid. Blaue Nadeln (B., W., *B.* **45**, 1767). Verliert schon beim Absaugen Chlorwasserstoff. — $C_{14}H_{14}N_2S_2 + 2H_2SO_4$. Grüne hygroskopische Nadeln (B., W., *B.* **45**, 1767). Wird beim Kochen mit Wasser zersetzt. — $C_{14}H_{14}N_2S_2 + HCl + HgCl_2$. Indigoblaue Krystalle (B., W., *B.* **45**, 1769). — $2C_{14}H_{14}N_2S_2 + 2HCl + SnCl_4$. Smaragdgrüne Nadeln (B., W., *B.* **46**, 828). — $C_{14}H_{14}N_2S_2 + HCl + SnCl_4$. Grüne Blättchen (B., W., *B.* **45**, 1769). — $2C_{14}H_{14}N_2S_2 + 2HCl + FeCl_3$. Blauviolette Nadeln mit grünem Metallschimmer (B., W., *B.* **45**, 1769). — $C_{14}H_{14}N_2S_2 + HCl + FeCl_3$. Grüne Blättchen (B., W., *B.* **45**, 1769). — Salz der Trichloressigsäure $C_{14}H_{14}N_2S_2 + 2CCl_3\cdot CO_2H$. Nadeln mit grünem Metallglanz. Zersetzt sich beim Erhitzen auf 168° (B., W., *B.* **45**, 1768). Wird durch Wasser schnell zersetzt.

p.p′-Azodimethylphenylsulfoniumhydroxyd $C_{16}H_{22}O_2N_2S_2 = HO\cdot S(CH_3)_2\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot S(CH_3)_2\cdot OH$. *B.* Das methylschwefelsaure Salz entsteht aus 4.4′-Bis-methylmercapto-azobenzol beim Erwärmen mit Dimethylsulfat (Brand, Wirsing, *B.* **45**, 1770; **46**, 828). — Chlorid. Sehr leicht löslich in Wasser (B., W., *B.* **45**, 1771). Die Lösungen sind gelb bis orange. — Bromid $C_{16}H_{20}N_2S_2Br_2$. Gelbbraune Nadeln (aus starkem Alkohol). Wird beim Erhitzen erst graugrün, bei 140° gelbrot und schmilzt bei etwa 174° (B., W., *B.* **45**, 1771). Ziemlich leicht löslich in Wasser. Die Lösungen in Wasser und in Alkohol sind gelb bis orange. — Jodid $C_{16}H_{20}N_2S_2I_2$. Gelbrote Krystalle (aus Wasser). Spaltet beim Erhitzen Methyljodid ab und schmilzt dann bei 174—175° (B., W., *B.* **45**, 1770). Mäßig löslich in heißem Alkohol. — Methylschwefelsaures Salz $C_{16}H_{20}N_2S_2(O\cdot SO_2\cdot CH_3)_2$. Rote Krystalle (aus Methanol). Beginnt bei 170° sich zu zersetzen und verkohlt bei 185—190° (B., W., *B.* **45**, 1770). Sehr leicht löslich in Wasser; die Lösungen sind gelb bis orangerot (B., W., *B.* **45**, 1770). Reaktion mit Natronlauge: B., W., *B.* **46**, 829.

4.4′-Bis-äthylmercapto-azobenzol $C_{16}H_{18}N_2S_2 = C_2H_5\cdot S\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot S\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von 4.4′-Bis-äthylmercapto-hydrazobenzol in alkoh. Natronlauge unter Durchleiten von Luft (Brand, Wirsing, *B.* **46**, 825). — Orangerote Krystalle (aus Eisessig, Essigester oder Benzol). Schmilzt bei 132° zu einer dunkelroten Flüssigkeit. Leichter löslich als 4.4′-Bis-methylmercapto-azobenzol. — Liefert beim Erhitzen mit Dimethylsulfat das methylschwefelsaure Salz des p.p′-Azodimethylphenylsulfoniumhydroxyds (s. o.). — Löst sich in Mineralsäuren und in starken organischen Säuren mit blauer Farbe. — $C_{16}H_{18}N_2S_2 + 2H_2SO_4$. Metallglänzende grüne Nadeln. Wird durch siedendes Wasser zersetzt. — $C_{16}H_{18}N_2S_2 + HCl + HgCl_2$. Dunkelviolette Nadeln. Wird durch Wasser sofort zersetzt. — $2C_{16}H_{18}N_2S_2 + 2HCl + SnCl_4$. Dunkelgrüne Nadeln. — $C_{16}H_{18}N_2S_2 + HCl + SnCl_4$. Grüne Blättchen. Unbeständig an feuchter Luft. — $2C_{16}H_{18}N_2S_2 + 2HCl + FeCl_3$. Dunkelgrüne Nadeln. Wird durch Wasser zersetzt. — $C_{16}H_{18}N_2S_2 + HCl + FeCl_3$. Grüne, metallisch-glänzende Blättchen. Unbeständig an feuchter Luft.

4.4′-Bis-[4-nitro-phenylmercapto]-azobenzol $C_{24}H_{16}O_4N_4S_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot S\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot S\cdot C_6H_4\cdot NO_2$ *(S. 126)*. *B.* Neben anderen Produkten aus 4.4′-Dinitro-diphenyldisulfid beim Kochen mit alkoholisch-wäßriger Natronlauge (Zincke, Lenhardt, *A.* **400**, 9). — Rötlichgelbe Nadeln (aus Benzol). F: 164°.

Polyazoderivate des Phenols.

2.4 - Bis - benzolazo - phenol $C_{18}H_{14}ON_4$, s. nebenstehende Formel *(S. 126)*. *B.* Entsteht neben wenig 4-Benzolazo-phenol beim Aufbewahren einer mäßig verd. Lösung von Benzoldiazoniumacetat (PONZIO, *G.* **43** I, 561). Über den Einfluß der Alkalikonzentration auf die Bildung von 2.4-Bis-benzolazo-phenol aus Benzoldiazoniumchlorid und Phenol vgl. HELLER, *J. pr.* [2] **81**, 184. — F: 123° (P.; VIGNON, *C. r.* **138**, 1279; *Bl.* [3] **31**, 765). — Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol $C_{18}H_{14}ON_4 + 2C_6H_3O_6N_3$. Goldbraune Tafeln. F: 125° (SUDBOROUGH, *Soc.* **109**, 1346).

OH; $C_6H_5 \cdot N:N \cdot$; $C_6H_5 \cdot N:N$

3.5 - Dichlor - 2.4 - bis - [3.5 - dichlor - benzolazo] - phenol $C_{18}H_8ON_4Cl_6$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben anderen Produkten aus 3.5-Dichlor-anilin beim Behandeln mit viel Natriumnitrit und verd. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (WILLSTÄTTER, SCHUDEL, *B.* **51**, 785, 786). — Orangefarbene Nadeln. F: 260—261° (korr.). Sehr schwer löslich in Äther. — Natriumsalz. Geht aus verd. Natronlauge quantitativ in Äther über. Löslich in Benzol.

Cl, Cl, Cl; $\cdot N:N \cdot$; $\cdot N:N \cdot$; Cl, Cl, OH, Cl

2.4.6-Tris-benzolazo-phenol $C_{24}H_{18}ON_6$, s. nebenstehende Formel *(S. 129)*. *B.* {Über den Einfluß der Alkalikonzentration .... H., *J. pr.* [2] **77**, 192}; HELLER, *J. pr.* [2] **81**, 184.

OH; $C_6H_5 \cdot N:N \cdot$; $\cdot N:N \cdot C_6H_5$; $C_6H_5 \cdot N:N$

2. Azoderivate der Monooxy-Verbindungen C_7H_8O.

1. *Azoderivate des 2-Oxy-toluols (o-Kresols)* $C_7H_8O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot OH$.

5-o-Toluolazo-2-oxy-toluol, o-Toluol-azo-o-kresol, 4'-Oxy-2.3'-dimethyl-azobenzol $C_{14}H_{14}ON_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 131)*. *B.* In geringer Menge neben Bis-o-toluolazo-o-kresol beim Aufbewahren einer Lösung von o-Toluoldiazoniumacetat (PONZIO, *G.* **43** I, 562).

CH_3, CH_3; $\cdot N:N \cdot$; $\cdot OH$

5 - p - Toluolazo - 2 - oxy - toluol, p-Toluol-azo-o-kresol, 4-Oxy-3.4'-dimethyl-azobenzol $C_{14}H_{14}ON_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 131)*. *B.* Aus [2-Methyl-benzochinon-(1.4)]-[benzoyl-p-tolylhydrazon]-(4) beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure (MCPHERSON, STRATTON, *Am. Soc.* **37**, 913). — Orangegelbe Nadeln.

CH_3; $CH_3 \cdot$; $\cdot N:N \cdot$; $\cdot OH$

4-Benzoyloxy-3.4'-dimethyl-azobenzol $C_{21}H_{18}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus p-Toluol-azo-o-kresol bei Einw. von Benzoylchlorid in alkal. Lösung (MCPHERSON, STRATTON, *Am. Soc.* **37**, 913). — Orangegelbe Krystalle (aus Ligroin). F: 165°.

3.5-Bis-o-toluolazo-2-oxy-toluol, Bis-o-toluol-azo-o-kresol $C_{21}H_{20}ON_4$, s. nebenstehende Formel *(S. 133)*. *B.* Neben wenig o-Toluolazo-o-kresol beim Aufbewahren einer Lösung von o-Toluoldiazoniumacetat (PONZIO, *G.* **43** I, 562). — Braune Nadeln (aus Alkohol). F: 146°.

CH_3; $\cdot OH$; $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot$; $\cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$

2. *Azoderivate des 3-Oxy-toluols (m-Kresols)* $C_7H_8O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot OH$.

4 - Benzolazo - 3 - oxy - toluol, 2 - Oxy - 4 - methyl - azobenzol $C_{13}H_{12}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Benzoyloxy-4-methyl-azobenzol beim Behandeln mit kalter konzentrierter Schwefelsäure (MCPHERSON, BOORD, *Am. Soc.* **33**, 1530). — Rote Tafeln (aus Ligroin). F: 122°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Aceton und Chloroform. Sehr schwer löslich in Alkalien.

OH; $\cdot N:N \cdot$; $\cdot CH_3$

4 - Benzolazo - 3 - benzoyloxy - toluol, 2 - Benzoyloxy - 4 - methyl - azobenzol $C_{20}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus der roten Form des 4-Methyl-benzochinons-(1.2) bei Einw. von α-Benzoyl-phenylhydrazin in Chloroform (MCPHERSON, BOORD, *Am. Soc.* **33**, 1530). Aus dem Natriumsalz des 2-Oxy-4-methyl-azobenzols und Benzoylchlorid in Alkohol (MCPH., B.). — Orangegelbe Nadeln (aus Ligroin). F: 98°. Sehr schwer löslich in kaltem Methanol und Alkohol, leicht in heißem Ligroin und Benzol. — Liefert beim Erwärmen mit Zinkstaub in Eisessig wenig Benzanilid sowie ein Produkt vom Schmelzpunkt 159—160°.

4-p - Toluolazo - 3 - oxy - toluol, 2 - Oxy - 4.4' - dimethyl-azobenzol $C_{14}H_{14}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Benzoyl-oxy-4.4'-dimethyl-azobenzol beim Behandeln mit kalter konzentrierter Schwefelsäure (MCPHERSON, BOORD, *Am. Soc.* **33**, 1531). — Orangerote Krystalle (aus Ligroin). F: 148°. Leicht löslich in heißem Ligroin. Sehr schwer löslich in Alkalien.

OH; $CH_3 \cdot$; $\cdot N:N \cdot$; $\cdot CH_3$

4-p-Toluolazo-3-benzoyloxy-toluol, 2-Benzoyloxy-4.4'-dimethyl-azobenzol $C_{21}H_{18}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N{:}N \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus der roten Form des 4-Methyl-benzochinons-(1.2) und α-Benzoyl-p-tolylhydrazin in Chloroform (McPherson, Boord, *Am. Soc.* **38**, 1531). — Orangefarbene Nadeln (aus Ligroin). F: 93°. Schwer löslich in kaltem Methanol und Alkohol, leicht in heißem Benzol und Ligroin.

[4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 6⟩-[3-methoxy-toluol], 4'-Nitro-4-methoxy-2-methyl-azobenzol $C_{14}H_{13}O_3N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem 4-Nitro-anilin und m-Kresol-methyläther (v. Auwers, Michaelis, *B.* **47**, 1296). — Orangerote Nadeln und Blättchen (aus Alkohol). F: 138°. Leicht löslich in kaltem Benzol, ziemlich schwer in Eisessig und Alkohol. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe.

4-Nitro-6-benzolazo-3-oxy-toluol, 5-Nitro-4-oxy-2-methyl-azobenzol $C_{13}H_{11}O_3N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Nitro-3-oxy-toluol und Benzoldiazoniumchlorid in alkal. Lösung (v. Auwers, Michaelis, *B.* **47**, 1296). — Gelbbraune Krystalle (aus Petroläther). F: 83—85°. Leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln.

3. ***Azoderivat des ω-Oxy-toluols (Benzylalkohols)*** $C_7H_8O = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot OH$.

2.2'-Bis-oxymethyl-azobenzol, o.o'-Azobenzylalkohol $C_{14}H_{14}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* In geringerer Menge neben o.o'-Azoxy-benzylalkohol bei der Reduktion von 2-Nitro-benzylalkohol mit Zinkstaub in 50%iger Essigsäure, anfangs unter Kühlung, dann bei 60° (Heller, *B.* **43**, 1915). — Krystalle (aus Essigester). F: 167°.

3. Azoderivate der Monooxy-Verbindungen $C_8H_{10}O$.

1. ***Azoderivate des 4-Oxy-1-äthyl-benzols*** $C_8H_{10}O = C_2H_5 \cdot C_6H_4 \cdot OH$.

3-Benzolazo-4-oxy-1-äthyl-benzol, 6-Oxy-3-äthyl-azobenzol $C_{14}H_{14}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus p-Äthyl-phenol und Benzoldiazoniumchlorid in verd. Natronlauge (v. Auwers, Michaelis, *B.* **47**, 1300). — Gelbstichig rote Nadeln (aus Methanol). F: 48°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. Schwer löslich in wäßr. Alkalien. — Liefert bei Einw. von siedendem Acetanhydrid und folgender Reduktion mit Natriumamalgam in alkoholisch-essigsaurer Lösung 3-[β-Acetyl-β-phenyl-hydrazino]-4-oxy-1-äthyl-benzol. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelbrot.

6-Benzoyloxy-3-äthyl-azobenzol $C_{21}H_{18}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot N{:}N \cdot C_6H_3(C_2H_5) \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 6-Oxy-3-äthyl-azobenzol beim Erhitzen mit Benzoylchlorid auf 160—170° (v. Auwers, Michaelis, *B.* **47**, 1300). — Orangefarbene Prismen (aus Ligroin). F: 86°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol und Ligroin, leicht in kaltem Benzol und Eisessig. — Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig in alkoh. Lösung 6-Benzoyloxy-3-äthyl-hydrazobenzol.

[1-Äthyl-benzol]-⟨4 azo 3⟩-[4-oxy-1-äthyl-benzol], 6-Oxy-3.4'-diäthyl-azobenzol $C_{16}H_{18}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus p-Äthyl-phenol und 4-Äthyl-benzoldiazoniumchlorid in verd. Natronlauge (v. Auwers, Michaelis, *B.* **47**, 1302). — Orangefarbene Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 44—45°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. Schwer löslich in verd. Alkalien. — Liefert bei Einw. von Acetanhydrid ein öliges Produkt, das bei der Reduktion mit Natriumamalgam und Eisessig in alkoh. Lösung in 3-[β-Acetyl-β-(4-äthyl-phenyl)-hydrazino]-4-oxy-1-äthyl-benzol übergeht. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe.

2. ***Azoderivate des 3-Oxy-o-xylols (vic. o-Xylenols)*** $C_8H_{10}O = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot OH$.

6-Benzolazo-3-oxy-o-xylol, 4-Oxy-2.3-dimethyl-azobenzol $C_{14}H_{14}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Benzoldiazoniumchlorid und vic. o-Xylenol in alkal. Lösung (v. Auwers, Michaelis, *B.* **47**, 1293). — Krystallisiert aus verd. Methanol sowie bei langsamer Abkühlung einer Lösung in heißem Ligroin in orangeroten Prismen vom Schmelzpunkt 126°; bei rascher Abkühlung einer heißen Ligroin-Lösung sowie beim Ansäuern der alkal. Lösung erhält man die Verbindung als krystallinen gelben Niederschlag vom Schmelzpunkt 129—130°. Ziemlich schwer löslich in Ligroin und Petroläther, leicht in den meisten übrigen Lösungsmitteln. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelbrot.

[4 - Nitro - benzol] - ⟨1 azo 6⟩ - [3 - methoxy - o - xylol], **4'-Nitro-4-methoxy-2.3-dimethyl-azobenzol** $C_{15}H_{15}O_3N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3-Methoxy-1.2-dimethyl-benzol und diazotiertem 4-Nitro-anilin in essigsaurer Lösung bei Gegenwart von Natriumacetat (v. AUWERS, MICHAELIS, *B.* **47**, 1294). — Ziegelrote Nadeln (aus Alkohol). F: 142°. Leicht löslich in kaltem Eisessig und Benzol, schwer in Alkohol und Methanol. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit bläulichroter Farbe.

H_3C CH_3
$O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_2\cdot O\cdot CH_3$

4-Benzoyloxy-2.3-dimethyl-azobenzol $C_{21}H_{18}O_2N_2 = C_6H_5\cdot N:N\cdot C_6H_2(CH_3)_2\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-Oxy-2.3-dimethyl-azobenzol beim Erhitzen mit Benzoylchlorid auf 110° bis 120° (v. AUWERS, MICHAELIS, *B.* **47**, 1294). — Lachsfarbene Nadeln (aus Alkohol). F: 151° bis 152°. Leicht löslich in Benzol, schwer in den meisten übrigen Lösungsmitteln in der Kälte. — Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig in Essigester 4-Benzoyloxy-2.3-dimethyl-hydrazobenzol.

4.6-Bis-benzolazo-3-oxy-o-xylol $C_{20}H_{18}ON_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus vic. o-Xylenol und Benzoldiazoniumchlorid in alkal. Lösung (v. AUWERS, MICHAELIS, *B.* **47**, 1294). — Goldbraune Nadeln (aus Eisessig). F: 165—166°. Leicht löslich in kaltem Benzol, heißem Eisessig und Ligroin, schwer in Alkohol. Unlöslich in wäßr. Alkalien. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist dunkelrot.

OH
$C_6H_5\cdot N:N\cdot$ ⟨ring⟩ $\cdot CH_3$, $\cdot CH_3$
$N:N\cdot C_6H_5$

3. ***Azoderivate des 4-Oxy-o-xylols (asymm. o-Xylenols)*** $C_8H_{10}O = (CH_3)_2C_6H_3\cdot OH$.

3-Benzolazo-4-oxy-o-xylol, 6-Oxy-2.3-dimethyl-azobenzol $C_{14}H_{14}ON_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 145)*. *B.* Zur Bildung aus asymm. o-Xylenol durch Behandlung mit Benzoldiazoniumsulfat vgl. DIEPOLDER, *B.* **44**, 2498. — F: 69—70°.

H_3C CH_3
$C_6H_5\cdot N:N\cdot C_6H_2$ OH

5-Benzolazo-4-oxy-o-xylol, 6-Oxy-3.4-dimethyl-azobenzol $C_{14}H_{14}ON_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 145)*. *B.* Zur Bildung aus asymm. o-Xylenol durch Behandlung mit Benzoldiazoniumsulfat vgl. DIEPOLDER, *B.* **44**, 2498. — Liefert bei der Reduktion mit $Na_2S_2O_4$ in Alkohol 5-Amino-4-oxy-1.2-dimethyl-benzol.

CH_3
$C_6H_5\cdot N:N\cdot C_6H_2\cdot CH_3$
OH

4. ***Azoderivate des 5-Oxy-m-xylols (symm. m-Xylenols)*** $C_8H_{10}O = (CH_3)_2C_6H_3\cdot OH$.

2-Benzolazo-5-oxy-m-xylol, 4-Oxy-2.6-dimethyl-azobenzol $C_{14}H_{14}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus symm. m-Xylenol und Benzoldiazoniumchlorid in essigsaurer Lösung (v. AUWERS, MICHAELIS, *B.* **47**, 1291). — Orangefarbene Nadeln (aus Ligroin). F: 104—105°. Schwer löslich in kaltem Ligroin und heißem Petroläther, leicht in den meisten anderen organischen Lösungsmitteln. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orangefarben. — Natriumsalz. Leicht löslich in Wasser, schwer in verd. Natronlauge.

CH_3
$C_6H_5\cdot N:N\cdot C_6H_2\cdot OH$
CH_3

[4 - Nitro - benzol] - ⟨1 azo 2⟩ - [5 - methoxy - m - xylol], **4'-Nitro-4-methoxy-2.6-dimethyl-azobenzol** $C_{15}H_{15}O_3N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5-Methoxy-1.3-dimethyl-benzol und diazotiertem 4-Nitro-anilin in essigsaurer Lösung bei Gegenwart von Natriumacetat (v. AUWERS, MICHAELIS, *B.* **47**, 1293). Aus 4'-Nitro-4-oxy-2.6-dimethyl-azobenzol beim Behandeln mit Dimethylsulfat (v. AU., M.). — Violette Nadeln (aus Eisessig). F: 119—120°. Leicht löslich in kaltem Benzol, ziemlich leicht in Eisessig, schwer in kaltem Alkohol und Benzin.

CH_3
$O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_2\cdot O\cdot CH_3$
CH_3

[4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 2⟩-[5-isopropyloxy-m-xylol], **4'-Nitro-4-isopropyloxy-2.6-dimethyl-azobenzol** $C_{17}H_{19}O_3N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_2(CH_3)_2\cdot O\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus 5-Isopropyloxy-1.3-dimethyl-benzol beim Behandeln mit diazotiertem 4-Nitro-anilin in essigsaurer Lösung bei Gegenwart von Natriumacetat (v. AUWERS, BORSCHE, *B.* **48**, 1722). — Braunviolette Nadeln (aus Ligroin). F: 92—93°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, Benzin und Petroläther, leicht löslich in den übrigen Lösungsmitteln.

[4 - Nitro - benzol] - ⟨1 azo 2⟩ - [5 - allyloxy - m - xylol], **4'-Nitro-4-allyloxy-2.6-dimethyl-azobenzol** $C_{17}H_{17}O_3N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_2(CH_3)_2\cdot O\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. *B.* Aus 5-Allyloxy-1.3-dimethyl-benzol beim Behandeln mit diazotiertem 4-Nitro-anilin in essigsaurer Lösung bei Gegenwart von Natriumacetat (v. AUWERS, BORSCHE, *B.* **48**, 1723). — Braunrote Nadeln (aus Benzin). F: 102—103°.

4-Benzoyloxy-2.6-dimethyl-azobenzol $C_{21}H_{18}O_2N_2 = C_6H_5\cdot N:N\cdot C_6H_2(CH_3)_2\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-Oxy-2.6-dimethyl-azobenzol beim Erhitzen mit Benzoylchlorid auf 110° (v. AUWERS, MICHAELIS, *B.* 47, 1292). — Rosa Nadeln (aus Methanol). F: 94—95°. Schwer löslich in kaltem Methanol, Alkohol und Petroläther, leicht in den übrigen Lösungsmitteln. — Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig in alkoh. Lösung 4-Benzoyloxy-2.6-dimethyl-hydrazobenzol.

m-Xylol-⟨4 azo 2⟩-[5-oxy-m-xylol], 4'-Oxy-2.4.2'.6'-tetramethyl-azobenzol $C_{16}H_{18}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus symm. m-Xylenol und diazotiertem asymm. m-Xylidin in verd. Natronlauge (v. AUWERS, MICHAELIS, *B.* 47, 1292). — Orangegelbe Nadeln (aus Benzin). F: 124—125°. Leicht löslich in verd. Alkalien; mit starker Natronlauge entsteht ein schwer lösliches Salz. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelbroter Farbe.

2.4-Bis-benzolazo-5-oxy-m-xylol $C_{20}H_{18}ON_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus symm. m-Xylenol und Benzoldiazoniumchlorid in verd. Natronlauge (v. AUWERS, MICHAELIS, *B.* 47, 1292). — Bronzefarbene Nadeln (aus Eisessig). F: 146°. Leicht löslich in heißem Eisessig, heißem Ligroin und kaltem Benzol, schwer in heißem Alkohol, Methanol und Petroläther; unlöslich in wäßr. Alkalien. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist tiefrot.

2.4-Bis-[2.4-dimethyl-benzolazo]-5-oxy-m-xylol $C_{24}H_{26}ON_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus symm. m-Xylenol und diazotiertem asymm. m-Xylidin in verd. Natronlauge (v. AUWERS, MICHAELIS, *B.* 47, 1293). — Braune Nadeln (aus Eisessig). F: 189—190°. Leicht löslich in kaltem Benzol, heißem Eisessig und Benzin, schwer in den meisten übrigen Lösungsmitteln. Unlöslich in verdünnten wäßrigen Alkalien. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rot.

5. *Azoderivate des 2-Oxy-p-xylols (p-Xylenols)* $C_8H_{10}O = (CH_3)_2C_6H_3\cdot OH$.

5-Benzolazo-2-oxy-p-xylol, 4-Oxy-2.5-dimethyl-azobenzol $C_{14}H_{14}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus p-Xylenol und Benzoldiazoniumchlorid in essigsaurer Lösung (v. AUWERS, MICHAELIS, *B.* 47, 1289). Aus p-Xylochinon-mono-benzoylphenylhydrazon beim Erwärmen mit alkoh. Natronlauge (v. AU., M., *B.* 47, 1304). — Orangegelbe Prismen (aus Ligroin). F: 92°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol, ziemlich schwer in kaltem Methanol, Ligroin und Petroläther. Leicht löslich in wäßr. Alkalien. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelbrot.

[4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 5⟩-[2-methoxy-p-xylol], 4'-Nitro-4-methoxy-2.5-dimethyl-azobenzol $C_{15}H_{15}O_3N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Methoxy-1.4-dimethylbenzol beim Behandeln mit diazotiertem 4-Nitro-anilin in essigsaurer Lösung bei Gegenwart von Natriumacetat (v. AUWERS, MICHAELIS, *B.* 47, 1291). — Blaustichig rote Nadeln (aus Eisessig). F: 163—164°. Leicht löslich in kaltem Benzol, ziemlich schwer in Alkohol und Eisessig. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe.

4-Benzoyloxy-2.5-dimethyl-azobenzol $C_{21}H_{18}O_2N_2 = C_6H_5\cdot N:N\cdot C_6H_2(CH_3)_2\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-Oxy-2.5-dimethyl-azobenzol beim Erhitzen mit Benzoylchlorid (v. AUWERS, MICHAELIS, *B.* 47, 1290). — Orangegelbe Nadeln (aus Ligroin). F: 136,5—137,5°. — Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub in alkoholisch-essigsaurer Lösung 4-Benzoyloxy-2.5-dimethylhydrazobenzol.

3.5-Bis-benzolazo-2-oxy-p-xylol $C_{20}H_{18}ON_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus p-Xylenol und Benzoldiazoniumchlorid in alkal. Lösung (v. AUWERS, MICHAELIS, *B.* 47, 1291). — Braunviolette Nadeln (aus Eisessig oder Ligroin). F: 179°. Leicht löslich in Benzol, heißem Eisessig und heißem Benzin, schwer in heißem Alkohol und Methanol. Unlöslich in Alkalien. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit tiefroter Farbe.

3.5-Bis-benzolazo-2-acetoxy-p-xylol $C_{22}H_{20}O_2N_4 = (C_6H_5\cdot N:N)_2C_6H(CH_3)_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 3.5-Bis-benzolazo-2-oxy-p-xylol beim Kochen mit Acetanhydrid und Natriumacetat (v. AUWERS, MICHAELIS, *B.* 47, 1291). — Hellrote Nadeln (aus Ligroin). F: 138—139°. Leicht löslich in Eisessig und Benzol, ziemlich schwer in Alkohol, Ligroin und Petroläther.

4. Azoderivat des 6-Oxy-1.2.4-trimethyl-benzols $C_9H_{12}O = (CH_3)_3C_6H_2\cdot OH$.

[4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 3⟩-[6-methoxy-1.2.4-trimethyl-benzol], 4′-Nitro-4-methoxy-2.3.6-trimethyl-azobenzol $C_{16}H_{17}O_3N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 6-Methoxy-1.2.4-trimethyl-benzol beim Behandeln mit diazotiertem 4-Nitroanilin in essigsaurer Lösung bei Gegenwart von Natriumacetat (v. AUWERS, BORSCHE, *B.* **48**, 1723). — Braunrote Blättchen. F: 130—132°.

5. Azoderivate der Monooxy-Verbindungen $C_{10}H_{14}O$.

1. ***Azoderivate des 2-Oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzols (Carvacrols)*** $C_{10}H_{14}O = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot OH$.

5-Benzolazo-2-oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol, 4-Benzolazo-carvacrol, 4-Oxy-5-methyl-2-isopropyl-azobenzol $C_{16}H_{18}ON_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 147)*. *B.* Zur Bildung aus Carvacrol und Benzoldiazoniumchlorid in alkal. Lösung vgl. PUXEDDU, *G.* **46** I, 217. — Rotgelbe Krystalle (aus Ligroin), F: 85° (P.); orangerote Blättchen (aus Petroläther oder verd. Methanol), F: 99,5—100,5° (v. AUWERS, MICHAELIS, *B.* **47**, 1295). — Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelbroter Farbe (v. AU., M.).

3.5-Bis-benzolazo-2-oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol, 4.6-Bis-benzolazo-carvacrol $C_{22}H_{22}ON_4$, s. nebenstehende Formel *(S. 148)*. Tiefbraune Blättchen (aus Alkohol), F: 158° (v. AUWERS, MICHAELIS, *B.* **47**, 1295); dunkelrotbraune Nadeln (aus Alkohol), F: 163° (korr.) (HENRY, SHARP, *Soc.* **1926**, 2436); braune Nadeln (aus Alkohol oder Petroläther), beginnt bei 165° sich zu verändern und schmilzt bei 181—185° (PUXEDDU, *G.* **46** I, 217). — Liefert bei der Reduktion mit Phenylhydrazin und folgenden Oxydation mit Ferrichlorid 6-Oxy-thymochinon (P.). Beim Behandeln mit Acetanhydrid und Natriumacetat entsteht ein dunkelbraunes Acetylderivat (P.). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rot (v. AU., M.).

2. ***Azoderivate des 3-Oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzols (Thymols)*** $C_{10}H_{14}O = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot OH$.

6-Benzolazo-3-oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol, 4-Benzolazo-thymol, 4-Oxy-2-methyl-5-isopropyl-azobenzol $C_{16}H_{18}ON_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 148)*. *B.* Zur Bildung aus Thymol durch Behandeln mit Benzoldiazoniumchlorid in alkal. Lösung vgl. PUXEDDU, *G.* **46** I, 214. — Gelbe Nadeln (aus Petroläther), F: 95,5° bis 96,5° (v. AUWERS, MICHAELIS, *B.* **47**, 1295); rote Nadeln (aus verd. Alkohol), F: 112° bis 114° (P.). Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln (v. AU., M.; P.), ziemlich schwer in Petroläther (v. AU., M.). — Liefert beim Erwärmen mit Phenylhydrazin 4-Amino-thymol (P.). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orange (v. AU., M.).

6-p-Toluolazo-3-oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol, 4-p-Toluolazo-thymol, 4-Oxy-2.4′-dimethyl-5-isopropyl-azobenzol $C_{17}H_{20}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von Thymol mit p-Toluol-diazoniumchlorid in alkal. Lösung (MCPHERSON, STRATTON, *Am. Soc.* **37**, 915). Aus [2-Methyl-5-isopropyl-benzochinon-(1.4)]-[benzoyl-p-tolylhydrazon]-(1) beim Verseifen mit Kalilauge oder mit konz. Schwefelsäure (MCPHERSON, STRATTON, *Am. Soc.* **37**, 914). — Gelbe Krystalle (aus Ligroin). F: 117°.

4-Benzoyloxy-2.4′-dimethyl-5-isopropyl-azobenzol $C_{24}H_{24}O_2N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_2(CH_3)(O\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus 4-p-Toluolazo-thymol beim Behandeln mit Benzoylchlorid in alkal. Lösung (MC PHERSON, STRATTON, *Am. Soc.* **37**, 915). — Rote Krystalle (aus Ligroin). F: 127°.

2.6-Bis-benzolazo-3-oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol, 2.4-Bis-benzolazo-thymol $C_{22}H_{22}ON_4$, s. nebenstehende Formel *(S. 150)*. *B.* Zur Bildung aus Thymol und Benzoldiazoniumchlorid in alkal. Lösung vgl. PUXEDDU, *G.* **46** I, 214. — Braunviolette Nadeln (aus Eisessig). F: 181° (v. AUWERS, MICHAELIS, *B.* **47**, 1295), 180—185° (P.). — Liefert bei der Reduktion mit Phenylhydrazin 2.4-Diamino-thymol (P.). — Färbt Salzsäure violett (P.). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe (v. AU., M.).

2.6 - Bis - benzolazo - 3 - acetoxy - 1 - methyl - 4 - isopropyl - benzol $C_{24}H_{24}O_2N_4$ = $(CH_3)_2CH \cdot C_6H(CH_3)(N:N \cdot C_6H_5)_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 2.6-Bis-benzolazo-3-oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol beim Kochen mit Acetanhydrid und Natriumacetat (Puxeddu, *G.* **46** I, 215). — Orangefarbene Nadeln (aus Petroläther). F: 145—155°.

3. ***Azoderivate des 3-Oxy-1.5-dimethyl-2-äthyl-benzols*** $C_{10}H_{14}O$ = $(CH_3)_2C_6H_2(C_2H_5) \cdot OH$.

6 - Benzolazo - 3 - oxy - 1.5 - dimethyl - 2 - äthyl - benzol, 4-Oxy-2.6-dimethyl-3-äthyl-azobenzol $C_{16}H_{18}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3.5-Dimethyl-2-äthyl-phenol beim Behandeln mit Benzoldiazoniumchlorid in alkal. Lösung (v. Auwers, Borsche, *B.* **48**, 1725). — Rote Nadeln (aus Petroläther). F: 119—120°. Ziemlich leicht löslich.

[4 - Nitro - benzol] - ⟨1 azo 6⟩ - [3 - methoxy - 1.5 - dimethyl - 2 - äthyl - benzol], 4′ - Nitro - 4 - methoxy - 2.6 - dimethyl - 3 - äthyl - azobenzol $C_{17}H_{19}O_3N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3.5-Dimethyl-2-äthyl-phenol-methyläther beim Behandeln mit diazotiertem 4-Nitro-anilin in essigsaurer Lösung bei Gegenwart von Natriumacetat (v. Auwers, Borsche, *B.* **48**, 1725). — Braunrote Nadeln (aus Benzin). F: 120—121°. Leicht löslich in Benzol und Eisessig, ziemlich schwer in Alkohol, schwer in Benzin und Petroläther.

4.6 - Bis - benzolazo - 3 - oxy - 1.5 - dimethyl - 2 - äthyl - benzol $C_{22}H_{22}ON_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3.5-Dimethyl-2-äthyl-phenol beim Behandeln mit Benzoldiazoniumchlorid in alkal. Lösung (v. Auwers, Borsche, *B.* **48**, 1725). — Braune Nadeln (aus Alkohol). F: 148—149°. Leicht löslich in Benzol und Eisessig, schwerer in den meisten anderen Lösungsmitteln.

6. **Azoderivate des 3-Oxy-1.5-dimethyl-2.4-diäthyl-benzols** $C_{12}H_{18}O$ = $(CH_3)_2C_6H(C_2H_5)_2 \cdot OH$.

6 - Benzolazo - 3 - oxy - 1.5 - dimethyl - 2.4 - diäthyl - benzol, 4-Oxy-2.6-dimethyl-3.5-diäthyl-azobenzol $C_{18}H_{22}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3.5-Dimethyl-2.6-diäthyl-phenol beim Behandeln mit Benzoldiazoniumchlorid in alkal. Lösung (v. Auwers, Borsche, *B.* **48**, 1727). — Rote Nadeln (aus Petroläther). F: 126—128°. Ziemlich leicht löslich.

[4 - Nitro - benzol] - ⟨1 azo 6⟩ - [3 - oxy - 1.5 - dimethyl - 2.4 - diäthyl - benzol], 4′-Nitro-4-oxy-2.6-dimethyl-3.5-diäthyl-azobenzol $C_{18}H_{21}O_3N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3.5-Dimethyl-2.6-diäthyl-phenol beim Behandeln mit diazotiertem 4-Nitro-anilin in essigsaurer Lösung bei Gegenwart von Natriumacetat (v. Auwers, Borsche, *B.* **48**, 1728). — Braune Nadeln (aus Benzin). F: 168—170°. Ziemlich leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

b) Azoderivate der Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-8}O$.

1. Azoderivat des 4-Oxy-styrols $C_8H_8O = CH_2:CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$.

Phenyl - [α - (4 - methoxy - phenyl) - vinyl] - diimid (?), α - Benzolazo - 4 - methoxy - styrol (?) $C_{15}H_{14}ON_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C(:CH_2) \cdot N:N \cdot C_6H_5(?)$. Konstitution nach Busch, Priv.-Mitt.; vgl. auch Busch, Dietz, *B.* **47**, 3279. — *B.* Aus ω-Chlor-4-methoxy-acetophenon und 2 Mol Phenylhydrazin in Alkohol (Bodforss, *B.* **52**, 1773). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 141° (Zers.). Ziemlich schwer löslich in Alkohol.

2. Azoderivate des 2-Oxy-1-allyl-benzols $C_9H_{10}O = CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH$.

5-Benzolazo-2-oxy-1-allyl-benzol, 4-Oxy-3-allyl-azobenzol $C_{15}H_{14}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Allyloxy-azobenzol beim Kochen in Petroleum vom Siedepunkt 230° (Claisen, Eisleb, *A.* **401**, 42). Aus o-Allyl-phenol beim Behandeln mit Benzoldiazoniumchlorid in alkal. Lösung (Cl., Ei., *A.* **401**, 73). — Gelbe Nadeln oder Prismen (aus Ligroin).

F: 97—98°. Leicht löslich in Alkohol und Äther mit gelbroter Farbe. Leicht löslich in Natronlauge mit gelbbrauner Farbe; sehr leicht löslich in heißer Sodalösung; beim Erkalten krystallisiert freies 4-Oxy-3-allyl-azobenzol aus.

4-Benzoyloxy-3-allyl-azobenzol $C_{22}H_{18}O_2N_2 = C_6H_5\cdot N:N\cdot C_6H_3(CH_2\cdot CH:CH_2)\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-Oxy-3-allyl-azobenzol beim Behandeln mit Benzoylchlorid in alkal. Lösung (CLAISEN, EISLEB, *A.* **401**, 43). — Rötlichbraune Krystalle (aus Eisessig). F: 92°.

3. Azoderivate des 5.6.7.8-Tetrahydro-naphthols-(1) $C_{10}H_{12}O = C_{10}H_{11}\cdot OH$.

4-Benzolazo-5.6.7.8-tetrahydro-naphthol-(1) $C_{16}H_{16}ON_2$, s. nebenstehende Formel (*S. 150*). Absorptionsspektrum in Alkohol und in alkoh. Kalilauge: SIRCAR, *Soc.* **109**, 768, 770.

[4-Brom-benzol]-⟨1 azo 4⟩-[5.6.7.8-tetrahydro-naphthol-(1)] $C_{16}H_{15}ON_2Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem 4-Brom-anilin und 5.6.7.8-Tetrahydro-naphthol-(1) in alkal. Lösung (SIRCAR, *Soc.* **109**, 774). — Orangegelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 147—148,5°. Löslich in Eisessig, Benzol, Chloroform, Äther und Aceton, fast unlöslich in Petroläther und Wasser. Absorptionsspektrum in Alkohol und in alkoh. Kalilauge: S., *Soc.* **109**, 769, 771. — Löst sich in Alkalien mit orangeroter, in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe. Färbt Wolle gelb.

[4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-[5.6.7.8-tetrahydro-naphthol-(1)] $C_{16}H_{15}O_3N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem 4-Nitro-anilin und 5.6.7.8-Tetrahydro-naphthol-(1) in alkal. Lösung (SIRCAR, *Soc.* **109**, 773). — Orangefarbene Prismen (aus Amylalkohol). Erweicht bei ca. 205° und schmilzt bei 217°. Löslich in Methanol, Alkohol, Amylalkohol, Benzol, Aceton, Chloroform und Eisessig, unlöslich in Petroläther und Wasser. Absorptionsspektrum in Alkohol und in alkoh. Kalilauge: S., *Soc.* **109**, 768, 770. — Löst sich in Alkalien mit orangeroter, in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe. Färbt Wolle gelb.

4. Azoderivate des 3-Oxy-1.5-dimethyl-2-allyl-benzols $C_{11}H_{14}O = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot C_6H_2(CH_3)_2\cdot OH$.

6-Benzolazo-3-oxy-1.5-dimethyl-2-allyl-benzol, 4-Oxy-2.6-dimethyl-3-allyl-azobenzol $C_{17}H_{18}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3.5-Dimethyl-2-allyl-phenol beim Behandeln mit Benzoldiazoniumchlorid in alkal. Lösung (v. AUWERS, BORSCHE, *B.* **48**, 1726). — Rote Nadeln (aus Petroläther). F: 94—95°.

[4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 6⟩-[3-methoxy-1.5-dimethyl-2-allyl-benzol], 4'-Nitro-4-methoxy-2.6-dimethyl-3-allyl-azobenzol $C_{18}H_{19}O_3N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3-Methoxy-1.5-dimethyl-2-allyl-benzol beim Behandeln mit diazotiertem 4-Nitro-anilin in essigsaurer Lösung bei Gegenwart von Natriumacetat (v. AUWERS, BORSCHE, *B.* **48**, 1726). — Braune Nadeln (aus Benzin oder Methanol). F: 94—94,5°.

4.6-Bis-benzolazo-3-oxy-1.5-dimethyl-2-allyl-benzol $C_{23}H_{22}ON_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3.5-Dimethyl-2-allyl-phenol und Benzoldiazoniumchlorid in alkal. Lösung (v. AUWERS, BORSCHE, *B.* **48**, 1726). — Violettbraune Nadeln (aus Alkohol). F: 132—133°.

c) Azoderivate der Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-10}O$.

5-Benzolazo-2-oxy-1.3-diallyl-benzol, 4-Oxy-3.5-diallyl-azobenzol $C_{18}H_{18}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2.6-Diallyl-phenol und Benzoldiazoniumchlorid in alkal. Lösung (CLAISEN, EISLEB, *A.* **401**, 105). — Rotgelbe Krystalle (aus Petroläther). F: 37°.

d) Azoderivate der Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-12}O$.

Azoderivate der Monooxy-Verbindungen $C_{10}H_8O$.

1. *Azoderivate des α-Naphthols* $C_{10}H_8O = C_{10}H_7 \cdot OH$.

2-Benzolazo-naphthol-(1) $C_{16}H_{12}ON_2$, s. nebenstehende Formel (*S. 151*). *B.* In geringer Menge neben 4-Benzolazo-naphthol-(1) bei Einw. von Benzoldiazoniumchlorid auf α-Naphthol in verd. Alkohol (CHARRIER, CASALE, *G.* **44** I, 609). — F: 138° (CH., C.). Unlöslich in 4%iger Natronlauge (CH., C.). — Beim Kochen mit $NaHSO_3$ in verd. Alkohol findet Zersetzung statt (WOROSHZOW, Ж. **47**, 1728; *A. ch.* [9] **7**, 103). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rubinrot (CH., C.).

[Formel: $C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$ (OH in 1-Stellung)]

[4-Chlor-benzol]-⟨1 azo 2⟩-naphthol-(1) $C_{16}H_{11}ON_2Cl = C_6H_4Cl \cdot N:N \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$. *B.* Aus β-Naphthochinon beim Behandeln mit salzsaurem 4-Chlor-phenylhydrazin in Essigsäure (CHARRIER, FERRERI, *G.* **44** II, 241). — Rote Nadeln (aus Alkohol + Chloroform). F: 187°. Fast unlöslich in kaltem Alkohol, leichter löslich in Äther, Chloroform und Benzol, sehr schwer in Ligroin, unlöslich in verd. Alkalien in der Kälte, leicht in der Wärme. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rot.

[4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 2⟩-naphthol-(1) $C_{16}H_{11}O_3N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$ (*S. 151*). Beim Übergießen mit Methanol und Zufügen von wenig Natronlauge tritt eine intensiv kornblumenblaue Färbung auf (HINSBERG, *J. pr.* [2] **93**, 295).

2-Benzolazo-naphthol-(1)-methyläther $C_{17}H_{14}ON_2 = C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_{10}H_6 \cdot O \cdot CH_3$ (*S. 151*). *B.* Aus 2-Benzolazo-naphthol-(1) beim Behandeln mit Dimethylsulfat in 30%iger Natronlauge (CHARRIER, CASALE, *G.* **44** I, 610). — F: 102—103° (CH., FERRERI, *G.* **44** II, 231). Ist in den meisten organischen Lösungsmitteln ziemlich leicht löslich in der Wärme, schwer in der Kälte (CH., C.). Unlöslich in verd. Säuren (CH., C.). Löslich in konz. Schwefelsäure mit rubinroter Farbe (CH., C.). — $C_{17}H_{14}ON_2 + 2HCl$. Dunkelrote, metallisch schimmernde Nadeln. Spaltet beim Erhitzen Chlorwasserstoff ab (CH., F.). Zersetzt sich an feuchter Luft. Ist in einer Chlorwasserstoff-Atmosphäre beständig.

[4-Chlor-benzol]-⟨1 azo 2⟩-naphthol-(1)-methyläther $C_{17}H_{13}ON_2Cl = C_6H_4Cl \cdot N:N \cdot C_{10}H_6 \cdot O \cdot CH_3$. Orangegelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 111° (CHARRIER, FERRERI, *G.* **44** II, 241). Schwer löslich in Ligroin und Alkohol, leicht in Äther, Chloroform und Benzol, unlöslich in verd. Säuren. Löslich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe. — $C_{17}H_{13}ON_2Cl + 2HCl$. Dunkelgrüne Nadeln mit metallischem Glanz. Sehr schwer löslich in salzsäurehaltigem Äther.

2-Benzolazo-naphthol-(1)-äthyläther $C_{18}H_{16}ON_2 = C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_{10}H_6 \cdot O \cdot C_2H_5$ (*S. 152*). *B.* Aus 2-Benzolazo-naphthol-(1) beim Behandeln mit Diäthylsulfat in 50%iger Kalilauge (CHARRIER, FERRERI, *G.* **44** II, 232). — Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 46°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln außer Ligroin. Unlöslich in verd. Säuren. Löslich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe. — $C_{18}H_{16}ON_2 + 2HCl$. Rote metallisch glänzende Blättchen. Zersetzt sich bei Einw. von Wasser sowie beim Erhitzen. — $C_{18}H_{16}ON_2 + 2HNO_3$. Rote Krystalle mit grünem Metallglanz. Zersetzt sich bei ca. 47—48° unter Gelbfärbung und schmilzt, weiter erhitzt, bei ca. 143—145°. Leicht löslich in Alkohol und Äther. Ziemlich beständig an der Luft. Wird durch Wasser schnell zersetzt.

[4-Chlor-benzol]-⟨1 azo 2⟩-naphthol-(1)-äthyläther $C_{18}H_{15}ON_2Cl = C_6H_4Cl \cdot N:N \cdot C_{10}H_6 \cdot O \cdot C_2H_5$. Orangerote Nadeln (aus Alkohol). F: 84—85° (CHARRIER, FERRERI, *G.* **44** II, 242). — Leicht löslich in Äther, Chloroform und Benzol, weniger in Ligroin. Unlöslich in verd. Säuren. Löslich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe. — $C_{18}H_{15}ON_2Cl + 2HCl$. Grüne Blättchen.

2-o-Toluolazo-naphthol-(1)-methyläther $C_{18}H_{16}ON_2$, s. nebenstehende Formel. Orangegelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 60—61° (CHARRIER, FERRERI, *G.* **44** II, 234). Leicht löslich in heißem Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, schwer in Ligroin. Unlöslich in verd. Säuren. Löslich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe. — $C_{18}H_{16}ON_2 + 2HCl$. Canth- aridengrüne Blättchen. Spaltet beim Erhitzen Chlorwasserstoff ab. Zersetzt sich an feuchter Luft.

[Formel: $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_{10}H_6 \cdot O \cdot CH_3$]

2-o-Toluolazo-naphthol-(1)-äthyläther $C_{19}H_{18}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_{10}H_6 \cdot O \cdot C_2H_5$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 51° (CHARRIER, FERRERI, *G.* **44** II, 234). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, weniger in Ligroin und Benzin. Unlöslich in verd. Säuren. Löslich in konz. Schwefelsäure mit rubinroter Farbe. — $C_{19}H_{18}ON_2 + 2HCl$. Goldglänzende Blättchen. Spaltet beim Erhitzen Chlorwasserstoff ab. Wird durch Wasser zersetzt. Ist in einer Chlorwasserstoff-Atmosphäre beständig.

2-m-Toluolazo-naphthol-(1), Toluol-⟨3 azo 2⟩-naphthol-(1) $C_{17}H_{14}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus β-Naphthochinon beim Behandeln mit salzsaurem m-Tolylhydrazin in Essigsäure (CHARRIER, FERRERI, *G.* **44** II, 235). — Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 117—118°. Fast unlöslich in kaltem Alkohol, schwer löslich in Petroläther und Ligroin, löslich in Äther, sehr leicht löslich in Chloroform und Benzol. Löslich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe.

2-m-Toluolazo-naphthol-(1)-methyläther $C_{18}H_{16}ON_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_{10}H_6\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 2-m-Toluolazo-naphthol-(1) beim Behandeln mit Dimethylsulfat in alkal. Lösung (CHARRIER, FERRERI, *G.* **44** II, 235). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 49—50°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln außer Petroläther und Ligroin. Unlöslich in verdünnten Säuren. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe. — $C_{18}H_{16}ON_2 + 2HCl$. Bronzefarbene Nadeln. Wenig beständig an der Luft. Wird durch Wasser schnell zersetzt.

2-m-Toluolazo-naphthol-(1)-äthyläther $C_{19}H_{18}ON_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_{10}H_6\cdot O\cdot C_2H_5$. Orangerote Prismen (aus Alkohol). F: 22° (CHARRIER, FERRERI, *G.* **44** II, 236). — Leicht löslich in Alkohol, sehr leicht in Chloroform, Äther und Benzol. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit rubinroter Farbe. — $C_{19}H_{18}ON_2 + 2HCl$. Rote Nadeln. Spaltet beim Erhitzen Chlorwasserstoff ab; wird durch Lösungsmittel zersetzt.

2-p-Toluolazo-naphthol-(1), Toluol-⟨4 azo 2⟩-naphthol-(1) $C_{17}H_{14}ON_2$, s. nebenstehende Formel (*S. 153*). *B.* Aus α-Naphthol beim Behandeln mit p-Toluoldiazoniumchlorid in verd. Alkohol (CHARRIER, CASALE, *G.* **44** I, 611). — F: 145°. Unlöslich in Alkalien. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe.

2-p-Toluolazo-naphthol-(1)-methyläther $C_{18}H_{16}ON_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_{10}H_6\cdot O\cdot CH_3$. Orangerote Nadeln (aus Alkohol). F: 77—78° (CHARRIER, FERRERI, *G.* **44** II, 236). Leicht löslich in Chloroform, Äther, Benzol und siedendem Alkohol, schwer in Benzin. Unlöslich in verd. Säuren. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rubinrot. — $C_{18}H_{16}ON_2 + 2HCl$. Ziegelrote, zersetzliche Nadeln. Verliert beim Erhitzen Chlorwasserstoff. Wird durch Lösungsmittel zersetzt.

2-p-Toluolazo-naphthol-(1)-äthyläther $C_{19}H_{18}ON_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_{10}H_6\cdot O\cdot C_2H_5$. Orangegelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 51° (CHARRIER, FERRERI, *G.* **44** II, 237). Ziemlich leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln. Unlöslich in verd. Säuren. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit rubinroter Farbe. — $C_{19}H_{18}ON_2 + 2HCl$. Granatrote Nadeln. Verliert beim Erhitzen Chlorwasserstoff. Wird durch Wasser zersetzt. Ist in einer Chlorwasserstoff-Atmosphäre beständig.

m-Xylol-⟨4 azo 2⟩-naphthol-(1) $C_{18}H_{16}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus β-Naphthochinon und salzsaurem 2.4-Dimethyl-phenylhydrazin in essigsaurer Lösung (CHARRIER, FERRERI, *G.* **44** II, 238). — Goldglänzende rote Blättchen oder Nadeln (aus Alkohol + Chloroform). F: 186°. Fast unlöslich in Ligroin, schwer löslich in heißem Alkohol, ziemlich leicht in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Unlöslich in Alkalien. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit rubinroter Farbe.

m-Xylol-⟨4 azo 2⟩-naphthol-(1)-methyläther $C_{19}H_{18}ON_2 = (CH_3)_2C_6H_3\cdot N:N\cdot C_{10}H_6\cdot O\cdot CH_3$. Orangegelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 68° (CHARRIER, FERRERI, *G.* **44** II, 238). Mäßig löslich in Alkohol, leicht in Äther, Chloroform und Benzol, ziemlich schwer in Ligroin. Unlöslich in verd. Säuren. Löslich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe. — $C_{19}H_{18}ON_2 + 2HCl$. Grüne Nadeln. Wird durch Lösungsmittel zersetzt. Spaltet im Vakuum sowie beim Erhitzen schnell den Chlorwasserstoff ab.

m-Xylol-⟨4 azo 2⟩-naphthol-(1)-äthyläther $C_{20}H_{20}ON_2 = (CH_3)_2C_6H_3\cdot N:N\cdot C_{10}H_6\cdot O\cdot C_2H_5$. Rote Prismen (aus Alkohol). F: 89° (CHARRIER, FERRERI, *G.* **44** II, 239). Ziemlich schwer löslich in Alkohol, leichter in Benzol, Äther und Chloroform, schwer in Ligroin. Unlöslich in verd. Säuren. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rot. — $C_{20}H_{20}ON_2 + 2HCl$. Goldglänzende Blättchen. Verliert den Chlorwasserstoff im Vakuum sowie beim Erhitzen.

Pseudocumol-⟨5 azo 2⟩-naphthol-(1) $C_{19}H_{18}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus β-Naphthochinon und salzsaurem 2.4.5-Trimethyl-phenylhydrazin in essigsaurer Lösung (CHARRIER, FERRERI, *G.* **44** II, 239). — Rote Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol + Chloroform). F: 194—195°. Unlöslich in Ligroin, fast unlöslich in Alkohol, ziemlich schwer löslich in Äther, Chloroform und Benzol. Unlöslich in Alkalien. Löslich in konz. Schwefelsäure mit rotvioletter Farbe.

Pseudocumol-⟨5 azo 2⟩-naphthol-(1)-methyläther $C_{20}H_{20}ON_2 = (CH_3)_3C_6H_2\cdot N:N\cdot C_{10}H_6\cdot O\cdot CH_3$. Orangegelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 82—83° (CHARRIER, FERRERI, *G.*

44 II, 240). Leicht löslich in Äther, Chloroform und Benzol, löslich in Alkohol, schwer löslich in Ligroin. Löslich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe. — $C_{20}H_{20}ON_2 + 2HCl$. Goldgrüne Blättchen. Verliert Chlorwasserstoff beim Erhitzen. Wird durch Wasser und die meisten anderen Lösungsmittel zersetzt.

Pseudocumol-⟨5 azo 2⟩-naphthol-(1)-äthyläther $C_{21}H_{22}ON_2 = (CH_3)_3C_6H_2\cdot N:N\cdot C_{10}H_6\cdot O\cdot C_2H_5$. Rote Prismen (aus Alkohol). F: 64° (Charrier, Ferreri, *G*. **44** II, 240). Sehr leicht löslich in Äther, Chloroform und Benzol, ziemlich leicht in Alkohol, schwer in Ligroin. Unlöslich in verd. Säuren. Löslich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe. — $C_{21}H_{22}ON_2 + 2HCl$. Cantharidengrüne Nadeln. Spaltet beim Erhitzen den Chlorwasserstoff ab. Wird durch Wasser und organische Lösungsmittel zersetzt.

Anisol-⟨2 azo 2⟩-naphthol-(1) $C_{17}H_{14}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B*. In geringer Menge neben Anisol-⟨2azo4⟩-naphthol-(1) bei Einw. von o-Anisoldiazoniumchlorid auf α-Naphthol in verd. Alkohol (Charrier, Casale, *G*. **44** I, 612). Aus β-Naphthochinon und 2-Methoxy-phenylhydrazin in essigsaurer Lösung unter Kühlung (Ch., C., *G*. **44** I, 617). — Rote goldglänzende Blättchen (aus Alkohol), rote Blättchen mit cantharidengrünem Glanz (aus Eisessig). F: 180—181° (Zers.). Fast unlöslich in kaltem Alkohol, Äther und Ligroin, löslich in Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Essigester, ziemlich leicht löslich in heißem Eisessig. Fast unlöslich in Alkalien, unlöslich in verd. Säuren. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rotviolett.

O·CH₃ · N:N · OH

Phenetol-⟨2 azo 2⟩-naphthol-(1) $C_{18}H_{16}O_2N_2 = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_{10}H_6\cdot OH$. *B*. In geringerer Menge neben Phenetol-⟨2azo4⟩-naphthol-(1) aus α-Naphthol beim Behandeln mit diazotiertem o-Phenetidin in salzsaurer wäßrig-alkoholischer Lösung (Charrier, Casale, *G*. **44** I, 621). — Rote cantharidengrünglänzende Nadeln (aus Alkohol). F: 162°. Schwer löslich in Alkohol und Ligroin, ziemlich leicht in Eisessig, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Fast unlöslich in Alkalien, unlöslich in verd. Säuren. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist violettrot.

Anisol-⟨2 azo 2⟩-naphthol-(1)-methyläther $C_{18}H_{16}O_2N_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_{10}H_6\cdot O\cdot CH_3$. *B*. Aus Anisol-⟨2azo2⟩-naphthol-(1) beim Behandeln mit Dimethylsulfat in Gegenwart von überschüssiger 30%iger Natronlauge (Charrier, Casale, *G*. **44** I, 613). — Rote Prismen (aus Alkohol). F: 90—91°. Ziemlich leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. Leicht löslich in verd. Säuren in der Wärme. — Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub in essigsaurer Lösung o-Anisidin und 2-Amino-naphthol-(1)-methyläther. Wird durch siedende alkoholische Salzsäure unter Bildung von Anisol-⟨2azo2⟩-naphthol-(1) verseift. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rot. — $C_{18}H_{16}O_2N_2 + 2HCl$. Grünbraune Nadeln oder Blättchen mit metallischem Glanz (Ch., Ferreri, *G*. **44** II, 242). Zerfällt beim Erwärmen in Anisol-⟨2azo2⟩-naphthol-(1) und Methylchlorid.

Phenetol-⟨2 azo 2⟩-naphthol-(1)-methyläther $C_{19}H_{18}O_2N_2 = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_{10}H_6\cdot O\cdot CH_3$. Ziegelrote Nadeln (aus Alkohol). F: 62° (Charrier, Ferreri, *G*. **44** II, 243). Leicht löslich in heißem Alkohol sowie in den meisten anderen organischen Lösungsmitteln außer Ligroin. Unlöslich in verd. Säuren in der Kälte, löslich in der Wärme; wird durch siedende verdünnte Säuren verseift. Löslich in konz. Schwefelsäure mit rubinroter Farbe. — $C_{19}H_{18}O_2N_2 + 2HCl$. Cantharidengrüne Nadeln. Liefert beim Erhitzen Phenetol-⟨2azo2⟩-naphthol-(1) und Methylchlorid.

Anisol-⟨2 azo 2⟩-naphthol-(1)-äthyläther $C_{19}H_{18}O_2N_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_{10}H_6\cdot O\cdot C_2H_5$. Hellrote Prismen (aus Alkohol). F: 88—89° (Charrier, Ferreri, *G*. **44** II, 242). Schwer löslich in Ligroin, ziemlich leicht in heißem Alkohol, leicht in Benzol, Äther und Chloroform. Leicht löslich in siedenden verdünnten Säuren. — Wird beim Kochen mit 10%iger Salzsäure schnell verseift. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe. — $C_{19}H_{18}O_2N_2 + 2HCl$. Cantharidengrüne Nadeln. Liefert beim Erhitzen Äthylchlorid und Anisol-⟨2azo2⟩-naphthol-(1).

Phenetol-⟨2 azo 2⟩-naphthol-(1)-äthyläther $C_{20}H_{20}O_2N_2 = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_{10}H_6\cdot O\cdot C_2H_5$. Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 63° (Charrier, Ferreri, *G*. **44** II, 243). Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln außer Alkohol und Ligroin. Unlöslich in kalten verdünnten Säuren; wird durch siedende verdünnte Säuren verseift. Löslich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe. — $C_{20}H_{20}O_2N_2 + 2HCl$. Bronzegrüne Nadeln. Wird durch Lösungsmittel zersetzt. Liefert beim Erhitzen Äthylchlorid und Phenetol-⟨2 azo 2⟩-naphthol-(1).

Anisol-⟨2 azo 2⟩-naphthol-(1)-acetat $C_{19}H_{16}O_3N_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_{10}H_6\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B*. Aus Anisol-⟨2azo2⟩-naphthol-(1) beim Kochen mit Acetanhydrid und Natriumacetat in Eisessigsäure (Charrier, Casale, *G*. **44** I, 614). — Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 106°. Leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln. Löslich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe.

Phenetol-⟨2 azo 2⟩-naphthol-(1)-acetat $C_{20}H_{18}O_3N_2 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_{10}H_6 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 77—78° (CHARRIER, CASALE, *G.* **44** I, 622). Leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe.

Anisol - ⟨4 azo 2⟩ - naphthol - (1) $C_{17}H_{14}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* In geringer Menge neben Anisol-⟨4azo4⟩-naphthol-(1) bei Einw. von p-Anisoldiazoniumchlorid auf α-Naphthol in verd. Alkohol (CHARRIER, CASALE, *G.* **44** I, 618). — Granatrote Blättchen (aus Alkohol). Beginnt bei 113° zu erweichen und schmilzt bei 127° bis 128°. Ziemlich leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. Schwer löslich in kalten, mäßig in heißen wäßrigen Alkalien, sehr schwer in Ammoniak. — Liefert bei der Reduktion p-Anisidin und 2-Amino-naphthol-(1). — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe. — $NaC_{17}H_{13}O_2N_2$. Rote, goldglänzende Blättchen. Wird durch Wasser leicht zersetzt.

Anisol-⟨4 azo 2⟩-naphthol-(1)-acetat $C_{19}H_{16}O_3N_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_{10}H_6 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus Anisol-⟨4azo2⟩-naphthol-(1) beim Kochen mit Acetanhydrid und Natriumacetat in Essigsäure (CHARRIER, CASALE, *G.* **44** I, 619). — Orangegelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 178°. Sehr leicht löslich in Eisessig, ziemlich leicht in heißem Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, fast unlöslich in Ligroin. — Wird beim Kochen in alkal. Lösung leicht verseift. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe.

4-Benzolazo-naphthol-(1) $C_{16}H_{12}ON_2$, s. nebenstehende Formel (*S. 154*). Diffusion des Kaliumsalzes in Gelatinegallerte: SKRAUP, *B.* **49**, 2152. Absorptionsspektrum in Alkohol und in alkoh. Kalilauge: SIRCAR, *Soc.* **109**, 768, 770. — Liefert beim Erwärmen mit $NaHSO_3$ in verdünntem Alkohol das Natriumsalz des sauren Schwefligsäureesters des 1.1-Dioxy-4-phenylhydrazono-1.4-dihydro-naphthalins (S. 45) (WOROSHZOW, Ж. **43**, 778; *J. pr.* [2] **84**, 521; vgl. auch Ж. **47**, 1676; *C.* **1916** II, 256; *A. ch.* [9] **7**, 64; Ж. **49**, 596; *C.* **1923** III, 615; *Bl.* [4] **35**, 1007). Einw. von Schwefeldioxyd auf das Natriumsalz: W., Ж. **47**, 1700; *C.* **1916** II, 258; *A. ch.* [9] **7**, 65. 4-Benzolazo-naphthol-(1) liefert beim Erhitzen mit Ammoniak und Ammoniumsulfit auf 130—140° 4-Benzolazo-naphthylamin-(1) sowie ein Produkt, das mit konz. Schwefelsäure eine dunkelblauviolette, beim Verdünnen violettrote Lösung gibt (W., Ж. **43**, 784; *J. pr.* [2] **84**, 527). Reaktion mit Ammoniumsulfit und Ammoniak bei 120—130°: W., Ж. **43**, 786; *J. pr.* [2] **84**, 528. Liefert beim Kochen mit p-Toluolsulfinsäure in Alkohol Anilin und das Bis-p-toluolsulfonyl-Derivat des 4-Amino-naphthols-(1) (?) (Krystalle; F: 211° bis 212°; löslich in heißem Alkohol und Benzol; leicht löslich in Natronlauge) (KALLE & Co., D. R. P. 285501; *C.* **1915** II, 449; *Frdl.* **12**, 312). Beim Erhitzen mit β-Naphthalinsulfinsäure in Eisessig erhält man das Bis-β-naphthalinsulfonyl-Derivat des 4-Amino-naphthols-(1) (?) (Krystalle; F: 227°; schwer löslich in kaltem Alkohol, Benzol und Eisessig, löslich in Natronlauge) (K. & Co., D. R. P. 285501). 4-Benzolazo-naphthol-(1) liefert beim Kochen mit Isatin-α-anil in Acetanhydrid einen Farbstoff, der aus gelber Küpe die Faser graublau färbt; erwärmt man dieses Produkt mit Brom in Nitrobenzol auf 150°, so entsteht ein rötlichblau färbender Küpenfarbstoff (K. & Co., D. R. P. 245281; *C.* **1912** I, 1410; *Frdl.* **10**, 531). — $C_{16}H_{12}ON_2 + HNO_3$. Cantharidengrüne Blättchen. Schmilzt gegen 58—59° und zersetzt sich heftig bei 60° (CHARRIER, FERRERI, *G.* **44** I, 409). Schwer löslich in Alkohol und Äther, fast unlöslich in Ligroin und Benzol, mäßig löslich in Chloroform. Zerfällt bei vorsichtigem Erhitzen auf 60° teilweise in Benzoldiazoniumnitrat und 4-Nitro-naphthol-(1).

[4 - Brom - benzol] - ⟨1 azo 4⟩ - naphthol - (1) $C_{16}H_{11}ON_2Br = C_6H_4Br \cdot N:N \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$ (*S. 155*). Absorptionsspektrum in Alkohol und in alkoh. Kalilauge: SIRCAR, *Soc.* **109**, 769, 771.

[2 - Nitro - benzol] - ⟨1 azo 4⟩ - naphthol - (1) $C_{16}H_{11}O_3N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$ (*S. 155*). Absorptionsspektrum in Alkohol und in alkoh. Natriumäthylat-Lösung: BALY, TUCK, MARSDEN, *Soc.* **97**, 1497.

[3 - Nitro - benzol] - ⟨1 azo 4⟩ - naphthol - (1) $C_{16}H_{11}O_3N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$ (*S. 155*). *B.* In geringerer Menge neben [3-Nitro-benzol]-⟨1azo4⟩-naphthol-(1)-äthyläther aus α-Naphthol-äthyläther beim Behandeln mit diazotiertem 3-Nitro-anilin (K. H. MEYER, IRSCHICK, SCHLÖSSER, *B.* **47**, 1749). — Krystalle (aus Alkohol). F: 288° (Zers.) (M., I., SCH.). Absorptionsspektrum in Alkohol und in alkoh. Natriumäthylat-Lösung: BALY, TUCK, MARSDEN, *Soc.* **97**, 1499.

[4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-naphthol-(1) $C_{16}H_{11}O_3N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$ (*S. 155*). Absorptionsspektrum in Alkohol: BALY, TUCK, MARSDEN, *Soc.* **97**, 1499; SIRCAR, *Soc.* **109**, 766; in alkoh. Natriumäthylat-Lösung: B., T., M.; in alkoh. Kalilauge: S., *Soc.* **109**, 771.

[2.4-Dinitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-naphthol-(1) $C_{16}H_{10}O_5N_4 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot N:N\cdot C_{10}H_6\cdot OH$. *B.* Beim Behandeln von α-Naphthol mit 2.4-Dinitro-benzoldiazoniumsulfat (K. H. MEYER, IRSCHICK, SCHLÖSSER, *B.* **47**, 1750). — Gelbe Krystalle (aus Pyridin). F: 278°. Löslich in organischen Mitteln mit gelber, in Alkalien mit tiefblauer, in Schwefelsäure mit blauroter Farbe.

4 - Benzolazo - naphthol - (1) - methyläther $C_{17}H_{14}ON_2 = C_6H_5\cdot N:N\cdot C_{10}H_6\cdot O\cdot CH_3$ *(S. 155)*. *B.* Aus dem Hydrochlorid des 4-Benzolazo-naphthols-(1) beim Erwärmen mit Dimethylsulfat in wäßrig-alkoholischer Natronlauge (WOROSHZOW, Ж. **47**, 1735; *C.* **1916** II, 261; *A. ch.* [9] **7**, 110). — Orangegelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 79—80°. — Reaktion mit $NaHSO_3$: W.

[4 - Nitro - benzol] - ⟨1 azo 4⟩ - naphthol - (1) - methyläther $C_{17}H_{13}O_3N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_{10}H_6\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus α-Naphthol-methyläther beim Behandeln mit diazotiertem 4-Nitro-anilin in Essigsäure (K. H. MEYER, LENHARDT, *A.* **398**, 78). — Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 169°. Leicht löslich in Eisessig und Benzol, ziemlich schwer in Alkohol.

[2.4-Dichlor-benzol]-⟨1 azo 4⟩-naphthol-(1)-äthyläther $C_{18}H_{14}ON_2Cl_2 = C_6H_3Cl_2\cdot N:N\cdot C_{10}H_6\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus α-Naphthol-äthyläther beim Behandeln mit diazotiertem 2.4-Dichlor-anilin in essigsaurer Lösung (K. H. MEYER, IRSCHICK, SCHLÖSSER, *B.* **47**, 1750). — Krystalle (aus Essigester). F: 138—139°.

[3-Brom-benzol]-⟨1 azo 4⟩-naphthol-(1)-äthyläther $C_{18}H_{15}ON_2Br = C_6H_4Br\cdot N:N\cdot C_{10}H_6\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus α-Naphthol-äthyläther beim Behandeln mit diazotiertem 3-Brom-anilin in essigsaurer Lösung (K. H. MEYER, IRSCHICK, SCHLÖSSER, *B.* **47**, 1749). — Hellbraune Nadeln (aus Benzin). F: 115°. Ziemlich leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln.

[4-Brom-benzol]-⟨1 azo 4⟩-naphthol-(1)-äthyläther $C_{18}H_{15}ON_2Br = C_6H_4Br\cdot N:N\cdot C_{10}H_6\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus α-Naphthol-äthyläther beim Behandeln mit diazotiertem 4-Brom-anilin in essigsaurer Lösung (K. H. MEYER, IRSCHICK, SCHLÖSSER, *B.* **47**, 1749). — Gelbe Krystalle (aus Essigester). F: 155°.

[2.4.6-Tribrom-benzol]-⟨1 azo 4⟩-naphthol-(1)-äthyläther $C_{18}H_{13}ON_2Br_3 = C_6H_2Br_3\cdot N:N\cdot C_{10}H_6\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus α-Naphthol-äthyläther beim Behandeln mit diazotiertem 2.4.6-Tribrom-anilin in essigsaurer Lösung (K. H. MEYER, IRSCHICK, SCHLÖSSER, *B.* **47**, 1750). — Dunkelrote Nadeln mit bläulichem Glanz (aus Essigester). F: 129—130°. Ziemlich schwer löslich.

[3-Nitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-naphthol-(1)-äthyläther $C_{18}H_{15}O_3N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_{10}H_6\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus α-Naphthol-äthyläther beim Behandeln mit diazotiertem 3-Nitro-anilin in essigsaurer Lösung (K. H. MEYER, IRSCHICK, SCHLÖSSER, *B.* **47**, 1749). — F: 145° bis 146°. Ziemlich leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

[2.4-Dinitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-naphthol-(1)-phenyläther $C_{22}H_{14}O_5N_4 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot N:N\cdot C_{10}H_6\cdot O\cdot C_6H_5$. *B.* Aus diazotiertem 2.4-Dinitro-anilin beim Behandeln mit α-Naphthol-phenyläther in Eisessig (K. H. MEYER, IRSCHICK, SCHLÖSSER, *B.* **47**, 1750). — Rote, bläulich schimmernde Nadeln (aus Aceton). F: 212°. — Ziemlich beständig gegen alkoh. Kalilauge. Wird durch Eisessig + Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur zu [2.4-Dinitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-naphthol-(1) verseift. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit tiefblauer Farbe.

4-Benzolazo-naphthol-(1)-acetat $C_{18}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5\cdot N:N\cdot C_{10}H_6\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$ *(S. 156)*. Liefert beim Behandeln mit $NaHSO_3$-Lösung das Natriumsalz des sauren Schwefligsäureesters des 1.1-Dioxy-4-phenylhydrazono-1.4-dihydro-naphthalins (S. 45) (WOROSHZOW, Ж. **43**, 780; *J. pr.* [2] **84**, 523).

4 - α - Naphthalinazo - naphthol - (1), Naphthalin - ⟨1 azo 4⟩ - naphthol - (1), 4 - Oxy - [1.1′ - azonaphthalin] $C_{20}H_{14}ON_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 158)*. Diffusion des Kaliumsalzes in Gelatinegallerte: SKRAUP, *B.* **49**, 2152. Verwendung zur Vitalfärbung: S.

[Strukturformel: $C_{10}H_7\cdot N:N\cdot C_{10}H_6\cdot OH$]

Anisol-⟨2 azo 4⟩-naphthol-(1) $C_{17}H_{14}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben wenig Anisol-⟨2 azo 2⟩-naphthol-(1) bei Einw. von o-Anisoldiazoniumchlorid auf α-Naphthol in verd. Alkohol (CHARRIER, CASALE, *G.* **44** I, 614). — Granatrote Blättchen mit Goldglanz oder cantharidengrünem Glanz (aus verd. Alkohol). F: 173° (Zers.). Sehr leicht löslich in Alkohol und Chloroform, ziemlich leicht in Benzol und Schwefelkohlenstoff, schwer in Äther, fast unlöslich in Petroläther und Ligroin. Schwer löslich in Ammoniak, sehr leicht in verd. Alkalien mit roter, in heißen verdünnten Säuren mit rotvioletter Farbe. Die Lösung in konz. Salzsäure ist blauviolett, die Lösung in konz. Schwefelsäure indigoblau.

[Strukturformel: $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_{10}H_6\cdot OH$]

Phenetol-⟨2 azo 4⟩-naphthol-(1) $C_{18}H_{16}O_2N_2 = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_{10}H_6\cdot OH$. *B.* Neben wenig Phenetol-⟨2 azo 2⟩-naphthol-(1) bei Einw. von diazotiertem o-Phenetidin auf α-Naphthol in verd. Alkohol (CHARRIER, CASALE, *G.* **44** I, 621). — Granatrote Nadeln (aus

Alkohol). F: 160—161°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Chloroform und den anderen üblichen organischen Lösungsmitteln in der Wärme. Schwer löslich in Ammoniak, leicht in verd. Alkalien. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist indigoblau.

Anisol-⟨2 azo 4⟩-naphthol-(1)-methyläther $C_{18}H_{16}O_2N_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot N{:}N\cdot C_{10}H_6\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Anisol-⟨2azo4⟩-naphthol-(1) bei Einw. von Dimethylsulfat in 10%iger Natronlauge (CHARRIER, CASALE, *G.* **44** I, 615). — Orangegelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 121—122°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, löslich in Ligroin. Löst sich in heißen verdünnten Säuren mit blauvioletter Farbe. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist grünblau.

Phenetol-⟨2 azo 4⟩-naphthol-(1)-methyläther $C_{19}H_{18}O_2N_2 = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot N{:}N\cdot C_{10}H_6\cdot O\cdot CH_3$. Rote Krystalle (aus Alkohol). F: 91° (CHARRIER, CASALE, *G.* **44** I, 623). Leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform und heißem Alkohol. Leicht löslich in heißen verdünnten Säuren; die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blaugrün.

Anisol-⟨2 azo 4⟩-naphthol-(1)-äthyläther $C_{19}H_{18}O_2N_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot N{:}N\cdot C_{10}H_6\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Anisol-⟨2azo4⟩-naphthol-(1) bei Einw. von Diäthylsulfat in alkal. Lösung (CHARRIER, CASALE, *G.* **44** I, 615). — Orangefarbene Nadeln (aus Alkohol). F: 84°. Sehr leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. Löslich in verd. Mineralsäuren mit rotvioletter Farbe. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blaugrün.

Phenetol-⟨2 azo 4⟩-naphthol-(1)-äthyläther $C_{20}H_{20}O_2N_2 = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot N{:}N\cdot C_{10}H_6\cdot O\cdot C_2H_5$. Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 98° (CHARRIER, CASALE, *G.* **44** I, 623). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln in der Wärme. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blaugrün.

Anisol-⟨2 azo 4⟩-naphthol-(1)-acetat $C_{19}H_{16}O_3N_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot N{:}N\cdot C_{10}H_6\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 92° (CHARRIER, CASALE, *G.* **44** I, 616). Ziemlich leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln. — Wird beim Kochen mit wäßr. Alkalien leicht verseift. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit indigoblauer Farbe.

Phenetol-⟨2 azo 4⟩-naphthol-(1)-acetat $C_{20}H_{18}O_3N_2 = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot N{:}N\cdot C_{10}H_6\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 101° (CHARRIER, CASALE, *G.* **44** I, 623). Mäßig löslich in organischen Lösungsmitteln. — Wird beim Kochen mit wäßr. Alkalien leicht verseift. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist indigoblau.

Anisol-⟨2 azo 4⟩-naphthol-(1)-benzoat $C_{24}H_{18}O_3N_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot N{:}N\cdot C_{10}H_6\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Anisol-⟨2azo4⟩-naphthol-(1) beim Behandeln mit Benzoylchlorid in alkal. Lösung (CHARRIER, CASALE, *G.* **44** I, 616). — Gelbbraune Nadeln (aus Eisessig). F: 140°. Schwer löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln, löslich in Eisessig. — Wird beim Kochen mit verd. Alkalien leicht verseift. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit rotvioletter Farbe; die Lösung wird bald indigoblau unter Bildung von Anisol-⟨2azo4⟩-naphthol-(1).

Phenetol-⟨2 azo 4⟩-naphthol-(1)-benzoat $C_{25}H_{20}O_3N_2 = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot N{:}N\cdot C_{10}H_6\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Phenetol-⟨2azo4⟩-naphthol-(1) beim Behandeln mit Benzoylchlorid in alkal. Lösung (CHARRIER, CASALE, *G.* **44** I, 624). — Ziegelrote Nadeln (aus Alkohol). F: 111°. Leicht löslich in heißem Alkohol, mäßig in Benzol, Äther und Chloroform. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe, die in Indigoblau übergeht, wobei Phenetol-⟨2azo4⟩-naphthol-(1) entsteht.

Phenol-⟨4 azo 4⟩-naphthol-(1) $C_{16}H_{12}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 158)*. *B.* Aus α-Naphthol und diazotiertem 4-Aminophenol in essigsaurer Lösung (WOROSHZOW, Ж. **47**, 1723; *C.* **1916** II, 260; *A. ch.* [9] 7, 96). — Dunkelviolette Nadeln (aus Anilin oder Alkohol). F: 171°. — Liefert beim Behandeln mit $NaHSO_3$ in verd. Alkohol das Natriumsalz des sauren Schwefligsäureesters des 4.4-Dioxy-1-[4-oxy-phenylhydrazono]-1.4-dihydronaphthalins. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit blauvioletter Farbe; die Lösung wird beim Verdünnen blau.

HO·⟨ ⟩·N:N·⟨ ⟩·OH

Anisol-⟨4 azo 4⟩-naphthol-(1) $C_{17}H_{14}O_2N_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot N{:}N\cdot C_{10}H_6\cdot OH$. *B.* Neben wenig Anisol-⟨4azo2⟩-naphthol-(1) aus α-Naphthol bei Einw. von p-Anisoldiazoniumchlorid in verd. Alkohol (CHARRIER, CASALE, *G.* **44** I, 620). — Cantharidengrüne Nadeln oder goldgelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 168° (Zers.). Mäßig löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln. Schwer löslich in Ammoniak, löslich in heißen verdünnten Alkalien. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe. — $NaC_{17}H_{13}O_2N_2$. Goldgelbe Blättchen. Löslich in Wasser mit roter Farbe.

Anisol-⟨4 azo 4⟩-naphthol-(1)-methyläther $C_{18}H_{16}O_2N_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot N{:}N\cdot C_{10}H_6\cdot O\cdot CH_3$. Gelbrote Nadeln (aus Alkohol). F: 134° (CHARRIER, CASALE, *G.* **44** I, 620). Fast unlöslich in Ligroin, schwer löslich in Alkohol, leichter in Äther, Chloroform und Benzol. Leicht löslich in siedenden verdünnten Säuren. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe.

Anisol-⟨4 azo 4⟩-naphthol-(1)-äthyläther $C_{19}H_{18}O_2N_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_{10}H_6 \cdot O \cdot C_2H_5$. Orangegelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 128° (CHARRIER, CASALE, *G.* **44** I, 621). Schwer löslich in heißem Alkohol. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe.

Anisol-⟨4 azo 4⟩-naphthol-(1)-acetat $C_{19}H_{16}O_3N_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_{10}H_6 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 119° (CHARRIER, CASALE, *G.* **44** I, 621). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe.

4.4′ - Bis - methylmercapto - [1.1′ - azonaphthalin] $C_{22}H_{18}N_2S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1-Methylmercapto-naphthalin-diazoniumchlorid-(4) beim Behandeln mit neutraler Kaliumsulfit-Lösung in der Kälte (ZINCKE, SCHÜTZ, *B.* **45**, 641). — Dunkelrote metallisch grünschimmernde Prismen (aus Chloroform). Ziemlich leicht löslich in Chloroform und Benzol, schwer in Eisessig und Alkohol, kaum löslich in Äther. — Liefert bei der Reduktion mit Zinnchlorür 4-Amino-1-methylmercaptonaphthalin.

$CH_3 \cdot S \cdot$ [Naphthalinring] $\cdot N:N \cdot$ [Naphthalinring] $\cdot S \cdot CH_3$

N - [4 - Methylmercapto - naphthyl - (1)] - diimid - N′ - sulfonsäure, 1 - Methylmercapto - naphthalin - diazosulfonsäure - (4) $C_{11}H_{10}O_3N_2S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Kaliumsalz entsteht beim Behandeln von 1-Methylmercapto-naphthalin-diazoniumchlorid-(4) mit $NaHSO_3$-Lösung bei Gegenwart von Kaliumchlorid (ZINCKE, SCHÜTZ, *B.* **45**, 641). — Gelbe Flocken. — Zersetzt sich beim Aufbewahren unter Entwicklung von Schwefeldioxyd. Das Kaliumsalz liefert beim Behandeln mit Zinkstaub in Essigsäure N-[4-Methylmercapto-naphthyl-(1)]-hydrazin-N′-sulfonsäure. Das Kaliumsalz löst sich in konz. Salzsäure mit tiefdunkelroter Farbe, die allmählich unter Entwicklung von Schwefeldioxyd und Bildung von 1-Methylmercapto-naphthalin-diazoniumchlorid-(4) in Grün übergeht. — $NaC_{11}H_9O_3N_2S_2$. Gelbe Krystalle (aus wäßr. Aceton). Zersetzt sich bei 200°. — $KC_{11}H_9O_3N_2S_2$. Gelbe Blättchen (aus Alkohol + Äther). F: ca. 220° (Zers.). Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, ziemlich schwer in Alkohol. — Silbersalz. Gelbgrüne Nadeln (aus Wasser). — Bariumsalz. Gelbe Blättchen. Fast unlöslich in siedendem Wasser.

$CH_3 \cdot S \cdot$ [Naphthalinring] $\cdot N:N \cdot SO_3H$

2.4 - Bis - benzolazo - naphthol - (1) $C_{22}H_{16}ON_4$, s. nebenstehende Formel (*S. 161*). Krystalle (aus Chloroform + Alkohol). F: 191—192° (WOROSHZOW, Ж. **47**, 1726; *C.* **1916** II, 261; *A. ch.* [9] **7**, 100). — Liefert beim Kochen mit $NaHSO_3$ in verd. Alkohol das Natriumsalz des sauren Schwefligsäureesters des 2-Benzolazo-1.1-dioxy-4-phenylhydrazono-1.4-dihydro-naphthalins (S. 283).

[Naphthalinring mit OH (1), $\cdot N:N \cdot C_6H_5$ (2), $N:N \cdot C_6H_5$ (4)]

2. *Azoderivate des β-Naphthols* $C_{10}H_8O = C_{10}H_7 \cdot OH$.

1 - Benzolazo - naphthol - (2) $C_{16}H_{12}ON_2$, s. nebenstehende Formel (*S. 162*). *B.* Aus Diazoaminobenzol und β-Naphthol in alkal. Lösung (CIUSA, PESTALOZZA, *G.* **41** I, 394). Wärmetönung der Bildung aus Benzoldiazoniumchlorid und Natrium-β-naphtholat: SWIETOSLAWSKI, Ж. **43**, 1074; *B.* **44**, 2436. — F: 134° (C., PE.). Absorptionsspektrum in alkoh. Kalilauge: GHOSH, WATSON, *Soc.* **111**, 820. Magnetische Susceptibilität: PASCAL, *C. r.* **150**, 1168; *Bl.* [4] **9**, 872. — Liefert beim Erhitzen mit $NaHSO_3$-Lösung und verd. Alkohol den sauren Schwefligsäureester des 2.2-Dioxy-1-phenylhydrazono-1.2-dihydro-naphthalins (S. 45) (WOROSHZOW, Ж. **43**, 780; *J. pr.* [2] **84**, 523; vgl. Ж. **47**, 1676; **49**, 597; *A. ch.* [9] **7**, 64; *Bl.* [4] **35**, 1010). Absorption von Schwefeldioxyd durch das neutrale Natriumsalz: W., Ж. **47**, 1700; *A. ch.* [9] **7**, 65. 1-Benzolazo-naphthol-(2) gibt beim Kochen mit 2n-Salpetersäure 1.6-Dinitronaphthol-(2), 1-Nitro-naphthol-(2) und o- und p-Nitro-phenol (CHARRIER, FERRERI, *G.* **44** I, 176). Gibt beim Erwärmen mit Salpetersäure (D: 1,4) auf dem Wasserbad 1.6-Dinitronaphthol-(2) und geringe Mengen [4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 1⟩-naphthol-(2) (CH., F.). Durch Einw. von Salpetersäure (D: 1,52) in Eisessig erhält man 1.6-Dinitro-naphthol-(2), Benzoldiazoniumnitrat und geringe Mengen [4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 1⟩-naphthol-(2) (CH., F.). Thermische Zersetzung des Nitrats s. u. — Verhalten im Organismus: SALANT, BENGIS, *J. biol. Chem.* **27**, 403, 426.

[Naphthalinring mit $N:N \cdot C_6H_5$ (1), $\cdot OH$ (2)]

$NaC_{16}H_{11}ON_2 + C_{16}H_{12}ON_2$. Dunkelbraunrote metallglänzende Nadeln. F: 219—220° (CHARRIER, *G.* **46** I, 407). Wird durch Wasser und durch heißen Alkohol hydrolysiert. — $C_{16}H_{12}ON_2 + 2HNO_3$ (CH., FERRERI, *G.* **43** II, 162; **44** I, 409). Rotbraune metallglänzende Nadeln (aus Chloroform + Äther). Schmilzt unter Zersetzung gegen 40°. Fast unlöslich in Ligroin. Zersetzt sich beim Aufbewahren unter Bildung von Benzoldiazoniumnitrat, [4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 1⟩-naphthol-(2) und 1.6-Dinitro-naphthol-(2). Liefert bei vorsichtigem Erhitzen,

am besten in Gegenwart von Ligroin, Benzoldiazoniumnitrat und 1-Nitro-naphthol-(2). Wird durch Wasser sofort hydrolysiert; dissoziiert auch beim Auflösen in Alkohol und Äther.

[4-Chlor-benzol]-⟨1 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{16}H_{11}ON_2Cl = C_6H_4Cl\cdot N:N\cdot C_{10}H_6\cdot OH$ *(S. 163)*. *B.* Aus [4-Chlor-benzol]-⟨1 azo 1⟩-naphthylamin-(2) durch Einw. von Natriumnitrit und Eisessig und Kochen des Reaktionsprodukts mit alkoh. Kalilauge (NORMAN, *Soc.* **101**, 1918). — F: 158°.

[4-Chlor-2-brom-benzol]-⟨1 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{16}H_{10}ON_2ClBr$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem 4-Chlor-2-brom-anilin und β-Naphthol in alkal. Lösung (CHATTAWAY, CLEMO, *Soc.* **109**, 105). — Pleochroitische (rot-orange) Tafeln (aus Eisessig). F: 193°.

Formel: Br (2-Stellung); $Cl\cdot C_6H_3\cdot N:N\cdot C_{10}H_6\cdot OH$

[2-Chlor-4-brom-benzol]-⟨1 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{16}H_{10}ON_2ClBr$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem 2-Chlor-4-brom-anilin und β-Naphthol in alkal. Lösung (CHATTAWAY, CLEMO, *Soc.* **109**, 105). — Rote, grünglänzende Tafeln (aus Eisessig). F: 210°. Ziemlich leicht löslich in Eisessig.

Formel: Cl (2-Stellung); $Br\cdot C_6H_3\cdot N:N\cdot C_{10}H_6\cdot OH$

[2.4-Dibrom-benzol]-⟨1 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{16}H_{10}ON_2Br_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem 2.4-Dibrom-anilin und β-Naphthol in alkal. Lösung (HANTZSCH, SCHMIEDEL, *B.* **30**, 78; CHATTAWAY, CLEMO, *Soc.* **109**, 105). — Rote Prismen (aus Eisessig). F: 203° (CH., CL.), 197° (H., SCH.).

Formel: Br (2-Stellung); $Br\cdot C_6H_3\cdot N:N\cdot C_{10}H_6\cdot OH$

[4-Jod-benzol]-⟨1 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{16}H_{11}ON_2I = C_6H_4I\cdot N:N\cdot C_{10}H_6\cdot OH$. *B.* Aus diazotiertem 4-Jod-anilin und β-Naphthol in alkal. Lösung (CHATTAWAY, CONSTABLE, *Soc.* **105**, 128). — Dunkelrote, grünglänzende Prismen (aus Eisessig). F: 178°. Sehr schwer löslich in siedendem Alkohol.

[2-Nitro-benzol]-⟨1 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{16}H_{11}O_3N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_{10}H_6\cdot OH$ *(S. 165)*. Braunrotes bis dunkelrotes Pulver. F: 209° (MORGAN, CLEAGE, *Soc.* **113**, 592). — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine violette Färbung.

[3-Nitro-benzol]-⟨1 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{16}H_{11}O_3N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_{10}H_6\cdot OH$ *(S. 165)*. *B.* {Aus 3-Nitro-benzol-diazoniumchlorid-(1) und β-Naphthol .... (MELDOLA, *Soc.* **47**, 668}; CHARRIER, FERRERI, *G.* **43** II, 239; MORGAN, CLEAGE, *Soc.* **113**, 593). — Die Lösungen in Eisessig und Xylol sind gelb; Absorptionsspektrum der fuchsinroten Lösung in konz. Schwefelsäure: GRANDMOUGIN, *Ch. Z.* **34**, 1076.

[4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 1⟩-naphthol-(2), Paranitranilinrot, Pararot $C_{16}H_{11}O_3N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_{10}H_6\cdot OH$ *(S. 165)*. *B.* In geringer Menge bei der Einw. von starker Salpetersäure auf 1-Benzolazo-naphthol-(2) (CHARRIER, FERRERI, *G.* **44** I, 178, 179). — F: 250—251° (CH., F.). Die Lösung in Eisessig ist gelborange, die Lösung in Xylol ist orange; Absorptionsspektrum der fuchsinroten Lösung in konz. Schwefelsäure: GRANDMOUGIN, *Ch. Z.* **34**, 1076. Darstellung und Eigenschaften kolloidaler Lösungen: HALLER, *Koll. Z.* **22** [1918], 116. — Zur Erzeugung des Farbstoffs auf dem Gewebe vgl. JUSTIN-MUELLER, *Bl.* [4] **7**, 60; H., *C.* **1913** II, 824. — $Cu(C_{16}H_{10}O_3N_3)_2$. Vgl. dazu Siegwerk G. m. b. H., D. R. P. 287149; *C.* **1915** II, 774; *Frdl.* **12**, 384.

[2.4-Dinitro-benzol]-⟨1 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{16}H_{10}O_5N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2.4-Dinitro-benzoldiazonium-sulfat und β-Naphthol in alkal. Lösung (MORGAN, EVENS, *Soc.* **115**, 1136). — Orangerote Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt nicht bis 270°. Löslich in konz. Schwefelsäure mit violettblauer, in alkoh. Natronlauge mit tiefblauer Farbe.

Formel: NO_2 (2-Stellung); $O_2N\cdot C_6H_3\cdot N:N\cdot C_{10}H_6\cdot OH$

1-Benzolazo-naphthol-(2)-methyläther $C_{17}H_{14}ON_2 = C_6H_5\cdot N:N\cdot C_{10}H_6\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 1-Benzolazo-naphthol-(2) und Dimethylsulfat in 30%iger Natronlauge (CHARRIER, FERRERI, *G.* **42** II, 119). — Granatrote Tafeln (aus Alkohol). F: 62°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. Löslich in verd. Mineralsäuren und in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe. — Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig 1-Amino-naphthol-(2)-methyläther und Anilin (CH., F., *G.* **42** II, 121). Wird beim Kochen mit verd. Salzsäure in 1-Benzolazo-naphthol-(2) und Methanol gespalten (CH., F., *G.* **42** II, 120); analog erhält man beim Erhitzen des Bishydrochlorids bezw. des Bishydrobromids auf 100° 1-Benzolazo-naphthol-(2) und Methylchlorid bezw. Methylbromid (CH., F., *G.* **43** I, 546). Gibt beim Erwärmen mit Salpetersäure (D: 1,40) Benzoldiazoniumnitrat und ein Gemisch von 1.6- und 1.8-Dinitro-naphthol-(2)-methyläther (CH., F., *G.* **42** II, 123; **44** I, 179; CH., Priv.-Mitt.); beim Erhitzen des Nitrats über den Schmelzpunkt erhält man Benzoldiazoniumnitrat und 1-Nitro-naphthol-(2)-methyläther (CH., F., *G.* **43** II, 154, 216). — Die Salze werden durch Wasser sofort hydrolysiert. — $C_{17}H_{14}ON_2 + HCl$. Rote, grünlich glänzende Krystalle (CH., F., *G.* **42** II, 120). — $C_{17}H_{14}ON_2 + 2HCl$. Rotbraune, cantharidenglänzende Krystalle (CH., F., *G.* **43** I, 546). Sehr unbeständig. Thermische Zersetzung s. o. — $C_{17}H_{14}ON_2 + 2HBr$. Rote Krystalle (CH., F., *G.* **43** I, 546). —

$C_{17}H_{14}ON_2 + 2HNO_3$. Rote Nadeln (aus Äther), goldgelbe Blättchen (aus Chloroform). F: 67°; zersetzt sich bei 69—70° (CH., F., *G.* **43** II, 153, 216). Löslich in Alkohol unter teilweiser Zersetzung, schwer löslich in Äther und Benzol, unlöslich in Ligroin. Thermische Zersetzung s. S. 255.

[3-Chlor-benzol]-⟨1 azo 1⟩-naphthol-(2)-methyläther $C_{17}H_{13}ON_2Cl = C_6H_4Cl \cdot N:N \cdot C_{10}H_6 \cdot O \cdot CH_3$. Rote Prismen oder Nadeln (aus Alkohol). F: 77° (CHARRIER, FERRERI, *G.* **43** I, 551, 552). Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. Fast unlöslich in verd. Mineralsäuren, löslich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe. — $C_{17}H_{13}ON_2Cl + 2HCl$. Rote Nadeln.

[4-Chlor-benzol]-⟨1 azo 1⟩-naphthol-(2)-methyläther $C_{17}H_{13}ON_2Cl = C_6H_4Cl \cdot N:N \cdot C_{10}H_6 \cdot O \cdot CH_3$. Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 65° (CHARRIER, FERRERI, *G.* **43** I, 553). Leicht löslich in Äther, Benzol und Chloroform, schwerer in Alkohol und Petroläther. Löslich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe. — $C_{17}H_{13}ON_2Cl + 2HCl$. Rotes krystallinisches Pulver.

[2.4-Dichlor-benzol]-⟨1 azo 1⟩-naphthol-(2)-methyläther $C_{17}H_{12}ON_2Cl_2$, s. nebenstehende Formel. Rote Blättchen (aus Alkohol). F: 98° (CHARRIER, FERRERI, *G.* **43** I, 554). Ziemlich schwer löslich in Alkohol, leichter in Äther und Chloroform. Löslich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe. — $C_{17}H_{12}ON_2Cl_2 + 2HCl$. Ziegelrotes, metallglänzendes Krystallpulver.

Cl
Cl·⟨ ⟩·N:N·$C_{10}H_6 \cdot O \cdot CH_3$

[3-Brom-benzol]-⟨1 azo 1⟩-naphthol-(2)-methyläther $C_{17}H_{13}ON_2Br = C_6H_4Br \cdot N:N \cdot C_{10}H_6 \cdot O \cdot CH_3$. Dunkelrote Nadeln (aus Alkohol). F: 92° (CHARRIER, FERRERI, *G.* **43** I, 555). Leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Alkohol, leicht in Benzol, Chloroform und Äther. Fast unlöslich in verd. Mineralsäuren, löslich in konz. Säuren mit roter Farbe. — $C_{17}H_{13}ON_2Br + 2HCl$. Rote Krystalle.

[2-Nitro-benzol]-⟨1 azo 1⟩-naphthol-(2)-methyläther $C_{17}H_{13}O_3N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_{10}H_6 \cdot O \cdot CH_3$. Granatrote Blättchen (aus Alkohol). F: 136—137° (CHARRIER, FERRERI, *G.* **43** II, 236). Sehr leicht löslich in Chloroform und Benzol, schwer in Alkohol, Äther und Ligroin. Löslich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe. — $C_{17}H_{13}O_3N_3 + 2HCl$. Kaffeebraune Nadeln. — $C_{17}H_{13}O_3N_3 + 2HBr$. Braune Krystalle. — $C_{17}H_{13}O_3N_3 + 2HNO_3$. Rote Krystalle. F: 103°. Schwer löslich in Äther, Chloroform, Benzol und Ligroin, löslich in Alkohol unter Zersetzung. Wird durch Wasser hydrolysiert.

[3-Nitro-benzol]-⟨1 azo 1⟩-naphthol-(2)-methyläther $C_{17}H_{13}O_3N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_{10}H_6 \cdot O \cdot CH_3$. Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 94—95° (CHARRIER, FERRERI, *G.* **43** I, 557). Leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwerer in Äther und Alkohol. Fast unlöslich in verd. Säuren, löslich in konz. Säuren mit roter Farbe. — $C_{17}H_{13}O_3N_3 + 2HCl$. Rote krystallinische Masse (CH., F., *G.* **43** I, 557). — $C_{17}H_{13}O_3N_3 + 2HBr$. Ziegelrote Krystalle (CH., F., *G.* **43** I, 558). — $C_{17}H_{13}O_3N_3 + 2HNO_3$. Goldgelbe Blättchen. F: 66—68° (Zers.) (CH., F., *G.* **43** II, 238). Ziemlich schwer löslich in Benzol und Ligroin, löslich in Alkohol und Chloroform unter Zersetzung. Wird durch Wasser hydrolysiert. Liefert beim Kochen mit Alkohol [3-Nitro-benzol]-⟨1 azo 1⟩-naphthol-(2) (CH., *G.* **46** II, 9).

[4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 1⟩-naphthol-(2)-methyläther $C_{17}H_{13}O_3N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_{10}H_6 \cdot O \cdot CH_3$. Dunkelrote Blättchen. F: 128—129° (CHARRIER, FERRERI, *G.* **43** II, 239). Sehr leicht löslich in Chloroform und Benzol, ziemlich leicht in Alkohol, schwer in Äther, fast unlöslich in Ligroin. Unlöslich in verd. Säuren, löslich in konz. Säuren mit roter Farbe. — $C_{17}H_{13}O_3N_3 + 2HCl$. Rote Krystalle. — $C_{17}H_{13}O_3N_3 + 2HBr$. Kaffeebraune Nadeln. — $C_{17}H_{13}O_3N_3 + 2HNO_3$. Cantharidengrüne Blättchen. F: 75° (Zers.). Sehr schwer löslich in Äther, Benzol und Ligroin, löslich in Chloroform; löslich in Alkohol unter teilweiser Zersetzung.

1-Benzolazo-naphthol-(2)-äthyläther $C_{18}H_{16}ON_2 = C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_{10}H_6 \cdot O \cdot C_2H_5$ *(S. 165)*. *B.* Durch Erhitzen von 1-Benzolazo-naphthol-(2) mit überschüssigem Diäthylsulfat und überschüssiger 50%iger wäßriger Kalilauge (CHARRIER, FERRERI, *G.* **43** I, 547). — Granatrote Tafeln (aus Ligroin). F: 79°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, schwerer in Ligroin. Löslich in verd. Mineralsäuren und in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe. — Liefert bei der Reduktion mit Zink und Salzsäure oder mit Zink und Essigsäure 1-Amino-naphthol-(2)-äthyläther und Anilin (CH., F., *G.* **43** I, 548). Wird beim Erwärmen mit verd. Mineralsäuren in 1-Benzolazo-naphthol-(2) und Äthylalkohol gespalten; analog erhält man beim Erhitzen des Hydrochlorids bezw. Hydrobromids auf etwa 100° 1-Benzolazo-naphthol-(2) und Äthylchlorid bezw. Äthylbromid (CH., F., *G.* **43** I, 548). Das Nitrat zersetzt sich beim Erhitzen oder beim Behandeln mit äther. Salpetersäurelösung unter Bildung von Benzoldiazoniumnitrat und 1-Nitro-2-äthoxy-naphthalin; bei längerem Aufbewahren im geschlossenen Gefäß entsteht neben diesen Verbindungen ein wahrscheinlich nicht einheitliches Nitroderivat des 1-Benzolazo-naphthols-(2) (CH., F., *G.* **43** II, 158). Das Nitrat liefert beim Behandeln mit absol. Methanol 1-Benzolazo-naphthol-(2) und Äthylnitrat (CH., *G.* **46** II, 6). Beim Kochen des Nitrats mit konz. Salzsäure erhält man 1-Nitro-2-äthoxy-naphthalin und

Chlorbenzol und geringere Mengen 1-Nitro-naphthol-(2), [4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 1⟩-naphthol-(2), Nitrobenzol und Phenol (CH., *G.* **46** II, 12). — $C_{18}H_{16}ON_2 + 2HCl$. Grünglänzende Blättchen (aus Äther) (CH., F., *G.* **43** I, 548). Thermische Zersetzung s. S. 256. — $C_{18}H_{16}ON_2 + 2HBr$. Kaffeebraunes krystallinisches Pulver (CH., F., *G.* **43** I, 548). Thermische Zersetzung s. S. 256. — $C_{18}H_{16}ON_2 + 2HI$. Kaffeebraunes krystallinisches Pulver (CH., F., *G.* **43** I, 549). Beim Erhitzen auf 100° erfolgt weitgehende Zersetzung. — $C_{18}H_{16}ON_2 + 2HNO_3$. Rubinrote Tafeln mit grünem Oberflächenglanz. F: 80—81° (Zers.) (CH., F., *G.* **43** II, 157, 217). Löslich in Chloroform, schwer löslich in Äther, fast unlöslich in Benzol und Ligroin; löslich in Alkohol unter teilweiser Zersetzung. Wird durch Wasser langsam hydrolysiert.

[3-Chlor-benzol]-⟨1 azo 1⟩-naphthol-(2)-äthyläther $C_{18}H_{15}ON_2Cl = C_6H_4Cl \cdot N:N \cdot C_{10}H_6 \cdot O \cdot C_2H_5$. Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 35° (CHARRIER, FERRERI, *G.* **43** I, 552). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. Schwer löslich in verd. Säuren, löslich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe. — $C_{18}H_{15}ON_2Cl + 2HCl$. Dunkelrote Krystalle mit goldgelbem Metallglanz.

[4-Chlor-benzol]-⟨1 azo 1⟩-naphthol-(2)-äthyläther $C_{18}H_{15}ON_2Cl = C_6H_4Cl \cdot N:N \cdot C_{10}H_6 \cdot O \cdot C_2H_5$. Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 53° (CHARRIER, FERRERI, *G.* **43** I, 553). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. Löslich in konz. Mineralsäuren mit roter Farbe. — $C_{18}H_{15}ON_2Cl + 2HCl$. Rotbraunes krystallinisches Pulver.

[2.4-Dichlor-benzol]-⟨1 azo 1⟩-naphthol-(2)-äthyläther $C_{18}H_{14}ON_2Cl_2$, s. nebenstehende Formel. Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 102° (CHARRIER, FERRERI, *G.* **43** I, 554). Schwer löslich in organischen Lösungsmitteln. Löslich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe. — $C_{18}H_{14}ON_2Cl_2 + 2HCl$. Rotbraune, metallglänzende Krystalle. Wird durch Wasser leicht hydrolysiert.

Cl
Cl·⟨benzene⟩·N:N·$C_{10}H_6 \cdot O \cdot C_2H_5$

[3-Brom-benzol]-⟨1 azo 1⟩-naphthol-(2)-äthyläther $C_{18}H_{15}ON_2Br = C_6H_4Br \cdot N:N \cdot C_{10}H_6 \cdot O \cdot C_2H_5$. Goldgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 52° (CHARRIER, FERRERI, *G.* **43** I, 556). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. Löslich in konz. Mineralsäuren mit roter Farbe. — $C_{18}H_{15}ON_2Br + 2HCl$. Metallisch grünglänzende Blättchen.

[2-Nitro-benzol]-⟨1 azo 1⟩-naphthol-(2)-äthyläther $C_{18}H_{15}O_3N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_{10}H_6 \cdot O \cdot C_2H_5$. Rote Tafeln (aus Alkohol). F: 111° (CHARRIER, FERRERI, *G.* **43** II, 237). Schwer löslich in kaltem Alkohol und Äther, leicht in Benzol, Toluol und Chloroform. Unlöslich in verd. Mineralsäuren, löslich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe. — $C_{18}H_{15}O_3N_3 + 2HCl$. Rote Krystalle. — $C_{18}H_{15}O_3N_3 + 2HBr$. Rote Krystalle. — $C_{18}H_{15}O_3N_3 + 2HNO_3$. Rote Blättchen. F: 105° (Zers.). Löslich in Alkohol und Äther unter Zersetzung, schwer löslich in anderen Lösungsmitteln. Wird durch Wasser hydrolysiert.

[3-Nitro-benzol]-⟨1 azo 1⟩-naphthol-(2)-äthyläther $C_{18}H_{15}O_3N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_{10}H_6 \cdot O \cdot C_2H_5$. Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 106—107° (CHARRIER, FERRERI, *G.* **43** I, 558). Schwer löslich in kaltem Alkohol und Äther, leicht in Benzol, Toluol und Chloroform. Fast unlöslich in verd. Säuren, löslich in konz. Säuren mit roter Farbe. — $C_{18}H_{15}O_3N_3 + 2HCl$. Rotes Pulver (CH., F., *G.* **43** I, 558). — $C_{18}H_{15}O_3N_3 + 2HBr$. Ziegelrote Krystalle (CH., F., *G.* **43** II, 238). — $C_{18}H_{15}O_3N_3 + 2HNO_3$. Goldgelbe Blättchen. F: 70° (Zers.) (CH., F., *G.* **43** II, 238). Ziemlich unbeständig.

[4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 1⟩-naphthol-(2)-äthyläther $C_{18}H_{15}O_3N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_{10}H_6 \cdot O \cdot C_2H_5$. Granatrote Blättchen (aus Alkohol). F: ca. 186° (CHARRIER, FERRERI, *G.* **43** II, 240). Leicht löslich in Chloroform, Benzol, Toluol, löslich in Alkohol und Äther, schwer löslich in Ligroin. Unlöslich in verd. Säuren, löslich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe. — $C_{18}H_{15}O_3N_3 + 2HCl$. Ziegelrote Krystalle. — $C_{18}H_{15}O_3N_3 + 2HBr$. Ziegelrote Krystalle. — $C_{18}H_{15}O_3N_3 + 2HNO_3$. Cantharidengrüne Blättchen. F: 95—97° (Zers.).

1-Benzolazo-naphthol-(2)-propyläther $C_{19}H_{18}ON_2 = C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_{10}H_6 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 1-Benzolazo-naphthol-(2) und Propyljodid bei Gegenwart von Natriumäthylat in siedendem Alkohol (CHARRIER, *G.* **46** I, 407, 408). — Granatrote Blättchen (aus Alkohol). F: 40—41°. Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure 1-Amino-naphthol-(2)-propyläther und Anilin. Wird beim Erwärmen mit alkoh. Salzsäure unter Bildung von 1-Benzolazo-naphthol-(2) verseift; 1-Benzolazo-naphthol-(2) entsteht auch beim Erhitzen des Hydrochlorids auf den Schmelzpunkt. Das Nitrat liefert bei vorsichtigem Schmelzen Benzoldiazoniumnitrat und 1-Nitro-2-propyloxy-naphthalin. — $C_{19}H_{18}ON_2 + 2HCl$. Rote, goldglänzende Blättchen. F: 100—105° (Zers.) bei raschem Erhitzen. Wird durch Wasser hydrolysiert. — $C_{19}H_{18}ON_2 + H_2SO_4$. Goldgrüne Blättchen. — $C_{19}H_{18}ON_2 + 2HNO_3$. Goldglänzende Blättchen. F: 72—73° (Zers.). Wird durch Wasser hydrolysiert. — $2C_{19}H_{18}ON_2 + 2HCl + PtCl_4$. Scharlachrotes krystallinisches Pulver. F: 172°.

1-Benzolazo-naphthol-(2)-isopropyläther $C_{19}H_{18}ON_2 = C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_{10}H_6 \cdot O \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus 1-Benzolazo-naphthol-(2) und Isopropyljodid bei Gegenwart von Natriumäthylat in siedendem Alkohol (CHARRIER, *G.* **46** I, 412). — Leuchtend rote Blättchen (aus Alkohol). F: 70°. Schwerer löslich als der Propyläther. — Beim Erhitzen des Hydrochlorids entsteht 1-Benzolazo-naphthol-(2). Das Nitrat liefert beim Erhitzen Benzoldiazoniumnitrat und 1-Nitro-2-isopropyloxy-naphthalin. — $C_{19}H_{18}ON_2 + 2HCl$. Braunrote, goldglänzende Nadeln. Wird durch Wasser sehr leicht hydrolysiert. — $C_{19}H_{18}ON_2 + H_2SO_4$. Goldgelbe Blättchen. — $C_{19}H_{18}ON_2 + 2HNO_3$. Braunrote, goldglänzende Nadeln. F: 60° (Zers.). — $2C_{19}H_{18}ON_2 + 2HCl + PtCl_4$. Rotes krystallinisches Pulver. F: 147° (Zers.). Unlöslich in Äther.

1-Benzolazo-naphthol-(2)-isobutyläther $C_{20}H_{20}ON_2 = C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_{10}H_6 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus 1-Benzolazo-naphthol-(2) und Isobutyljodid bei Gegenwart von Natriumäthylat in siedendem Alkohol (CHARRIER, *G.* **46** I, 414). — Leuchtend rote Tafeln (aus Alkohol). F: 17—18°. Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Beim Erwärmen mit verd. Mineralsäuren oder beim Erhitzen des Hydrochlorids entsteht 1-Benzolazo-naphthol-(2). Das Nitrat gibt beim Erhitzen Benzoldiazoniumnitrat und 1-Nitro-2-isobutyloxy-naphthalin. — $C_{20}H_{20}ON_2 + 2HCl$. Rote, goldglänzende Nadeln. Wird durch Wasser leicht hydrolysiert. — $C_{20}H_{20}ON_2 + H_2SO_4$. Metallisch grünglänzende Blättchen. — $C_{20}H_{20}ON_2 + 2HNO_3$. Rote, goldglänzende Nadeln. F: ca. 65° (Zers.). — $2C_{20}H_{20}ON_2 + 2HCl + PtCl_4$. Rotes, krystallinisches Pulver. F: 150—151°.

1-Benzolazo-naphthol-(2)-acetat $C_{18}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_{10}H_6 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ (*S. 165*). Liefert beim Erhitzen mit $NaHSO_3$-Lösung den sauren Schwefligsäureester des 2.2-Dioxy-1-phenylhydrazono-1.2-dihydro-naphthalins (S. 45) (WOROSHZOW, Ж. **43**, 780; *J. pr.* [2] **84**, 525; vgl. Ж. **47**, 1676; **49**, 596; *A. ch.* [9] **7**, 64; *Bl.* [4] **35**, 1007).

1-Benzolazo-naphthol-(2)-chloracetat $C_{18}H_{13}O_2N_2Cl = C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_{10}H_6 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2Cl$. *B.* Aus 1-Benzolazo-naphthol-(2) und Chloracetylchlorid in siedendem Toluol (JACOBS, HEIDELBERGER, *J. biol. Chem.* **21**, 470). — Orangefarbene Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 127—128° (korr.). Leicht löslich in Äther und Benzol.

1-o-Toluolazo-naphthol-(2), Toluol-⟨2azo1⟩-naphthol-(2) $C_{17}H_{14}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$ (*S. 167*). *B.* Aus Toluol-⟨2azo1⟩-naphthylamin-(2) durch Einw. von Natriumnitrit und Eisessig und Kochen des Reaktionsprodukts mit alkoh. Kalilauge (NORMAN, *Soc.* **101**, 1920). Wärmetönung der Bildung aus o-Toluoldiazoniumchlorid und Natrium-β-naphtholat: SWIETOSLAWSKI, Ж. **43**, 1078; *B.* **44**, 2439. — Rote Nadeln (aus Benzol). F: 130° (N.).

[5-Brom-toluol]-⟨2azo1⟩-naphthol-(2) $C_{17}H_{13}ON_2Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1(oder 3)-[4-Brom-2-methyl-phenyl]-3(oder 1)-β-naphthyl-triazen-(1) (Syst. No. 2231) beim Erhitzen mit β-Naphthol (NORMAN, *Soc.* **115**, 677). — Rote Tafeln (aus Benzol). F: 174°.

CH_3; Br·⟨benzene ring⟩·$N:N \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$

[5-Nitro-toluol]-⟨2azo1⟩-naphthol-(2) $C_{17}H_{13}O_3N_3$, s. nebenstehende Formel. Konstitution nach GRANDMOUGIN, Priv.-Mitt. — Die Lösungen in Xylol und Eisessig sind gelborange; Absorptionsspektrum der fuchsinroten Lösung in konz. Schwefelsäure: G., *Ch. Z.* **34**, 1076. — Anwendung als Farbstoff (Nitrotoluidinorange): *Schultz, Tab.*, 7. Aufl., No. 85.

CH_3; O_2N·⟨benzene ring⟩·$N:N \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$

1-o-Toluolazo-naphthol-(2)-methyläther $C_{18}H_{16}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_{10}H_6 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* analog 1-Benzolazo-naphthol-(2)-methyläther (S. 255). — Rote Blättchen (aus Alkohol). F: 58° (CHARRIER, FERRERI, *G.* **42** II, 124). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. Löslich in verd. Mineralsäuren und in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe. Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure 1-Amino-naphthol-(2)-methyläther und o-Toluidin (CH., F., *G.* **42** II, 126). — $C_{18}H_{16}ON_2 + HCl$. Cantharidengrüne Nadeln (CH., F., *G.* **42** II, 125). Unbeständig. Wird durch Wasser sehr leicht hydrolysiert. — $C_{18}H_{16}ON_2 + 2HCl$. Metallisch grünglänzende Nadeln (CH., F., *G.* **43** II, 217). Wird durch Wasser hydrolysiert. — $C_{18}H_{16}ON_2 + 2HNO_3$. Cantharidengrüne Nadeln. F: 71° (Zers.) (CH., F., *G.* **43** II, 218). Leicht löslich in Äther und Alkohol, löslich in Chloroform, schwer löslich in Ligroin und Benzol.

1-o-Toluolazo-naphthol-(2)-äthyläther $C_{19}H_{18}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_{10}H_6 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* analog 1-Benzolazo-naphthol-(2)-äthyläther (S. 256). — Granatrote Nadeln (aus Alkohol). F: 36° (CHARRIER, FERRERI, *G.* **43** I, 549). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Alkohol. Löslich in verd. Mineralsäuren und in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe. — Gibt bei Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure 1-Amino-naphthol-(2)-äthyläther und o-Toluidin. — $C_{19}H_{18}ON_2 + 2HCl$. Wird aus konz. Lösungen in roten, aus verd. Lösungen in metallisch grünglänzenden Nadeln erhalten (CH., F., *G.* **43** I, 549). — $C_{19}H_{18}ON_2 + 2HNO_3$. Cantharidengrüne Blättchen. F: 62—63° (Zers.) (CH., F., *G.* **43** II, 218). Ziemlich schwer löslich in Alkohol und Chloroform, schwer in Benzol und Ligroin.

1-m-Toluolazo-naphthol-(2), Toluol-⟨3azo1⟩-naphthol-(2) $C_{17}H_{14}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$ *(S. 167). B.* Aus Toluol-⟨3azo1⟩-naphthylamin-(2) durch Einw. von Natriumnitrit und Eisessig und Kochen des Reaktionsprodukts mit alkoh. Kalilauge (NORMAN, *Soc.* **101**, 1921). — Dunkelrote Nadeln (aus Benzol). F: 137° (N.), 141° (CHARRIER, FERRERI, *G.* **43** I, 550).

1-m-Toluolazo-naphthol-(2)-methyläther $C_{18}H_{16}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_{10}H_6 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* analog 1-Benzolazo-naphthol-(2)-methyläther (S. 255). — Rote Tafeln (aus Alkohol). F: 81° (CHARRIER, FERRERI, *G.* **43** I, 550). Leicht löslich in warmem Alkohol und in Äther, Chloroform und Benzol, schwer in Benzin. Löslich in verd. Säuren. Die Lösungen in konz. Säuren sind rot. — Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure m-Toluidin und 1-Amino-naphthol-(2)-methyläther. — $C_{18}H_{16}ON_2 + 2HCl$. Rote, goldglänzende Krystalle (CH., F., *G.* **43** I, 550). — $C_{18}H_{16}ON_2 + 2HNO_3$. Cantharidengrüne Blättchen. F: 72° (Zers.) (CH., F., *G.* **43** II, 218). Leicht löslich in Chloroform und Alkohol, schwerer in Äther und Benzol, sehr schwer in Ligroin.

1-m-Toluolazo-naphthol-(2)-äthyläther $C_{19}H_{18}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_{10}H_6 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* analog 1-Benzolazo-naphthol-(2)-äthyläther (S. 256). — Rote Blättchen (aus Ligroin). F: 84° (CHARRIER, FERRERI, *G.* **43** I, 550). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. Löslich in Säuren mit roter Farbe. — Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure m-Toluidin und 1-Amino-naphthol-(2)-äthyläther. — $C_{19}H_{18}ON_2 + 2HCl$. Kaffeebraunes krystallinisches Pulver (CH., F., *G.* **43** I, 550). Wird durch Wasser leicht hydrolysiert. — $C_{19}H_{18}ON_2 + 2HNO_3$. Cantharidengrüne Blättchen. F: 84° (Zers.) (CH., F., *G.* **43** II, 219). Löslich in Alkohol und Chloroform, fast unlöslich in Benzol und Ligroin.

1-p-Toluolazo-naphthol-(2), Toluol-⟨4 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{17}H_{14}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$ *(S. 167). B.* Aus Toluol-⟨4azo1⟩-naphthylamin-(2) durch Einw. von Natriumnitrit und Eisessig und Kochen des Reaktionsprodukts mit alkoh. Kalilauge (NORMAN, *Soc.* **101**, 1919). Wärmetönung der Bildung aus p-Toluoldiazoniumchlorid und Natrium-β-naphtholat: SWIETOSLAWSKI, Ж. **43**, 1077; *B.* **44**, 2438. — Liefert bei der Einw. von überschüssiger Salpetersäure (D: 1,40) in der Kälte 1.6-Dinitro-naphthol-(2), [x.x-Dinitro-toluol]-⟨4azo1⟩-naphthol-(2), p-Toluoldiazoniumnitrat und x.x-Dinitro-toluol-diazoniumnitrat-(4) (CHARRIER, FERRERI, *G.* **44** I, 180). Beim Erhitzen des Nitrats erhält man p-Toluoldiazoniumnitrat und 1-Nitro-naphthol-(2) (CH., F., *G.* **44** I, 410). — $C_{17}H_{14}ON_2 + 2HNO_3$. Rote Nadeln. Färbt sich bei ca. 70° gelb und schmilzt unter Zersetzung bei ca. 85° (CH., F., *G.* **44** I, 410). Ziemlich leicht löslich in Chloroform, unlöslich in Ligroin. Wird durch Alkohol und Äther zersetzt.

[3-Brom-toluol]-⟨4 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{17}H_{13}ON_2Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 1(oder 3)-[2-Brom-4-methyl-phenyl]-3(oder 1)-β-naphthyl-triazen-(1) (Syst. No. 2231) mit β-Naphthol (NORMAN, *Soc.* **115**, 676). — Rote Nadeln (aus Benzol). F: 169°.

Br
$CH_3 \cdot \langle__\rangle \cdot N:N \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$

[6-Chlor-3-nitro-toluol]-⟨4 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{17}H_{12}O_3N_3Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem 6-Chlor-3-nitro-4-amino-toluol und β-Naphthol in Gegenwart von Natriumacetat (BASF, D. R. P. 223016; *C.* **1910** II, 351; *Frdl.* **9**, 1189). — Bildet in Wasser und in fetten Ölen unlösliche Lacke.

NO_2
$CH_3 \cdot \langle__\rangle \cdot N:N \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$
Cl

[x.x-Dinitro-toluol]-⟨4 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{17}H_{12}O_5N_4 = CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot N:N \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$. *B.* Neben anderen Verbindungen bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,40) auf 1-p-Toluolazo-naphthol-(2) (CHARRIER, FERRERI, *G.* **44** I, 180). Entsteht auch bei der Umsetzung des beim Behandeln von 1-p-Toluolazo-naphthol-(2) mit Salpetersäure (D: 1,40) auftretenden x.x-Dinitro-toluol-diazoniumnitrats-(4) mit alkal. β-Naphthol-Lösung (CH., F., *G.* **44** I, 181). — Granatrote Nadeln (aus Anilin). F: ca. 270°. — Liefert beim Erwärmen mit Salpetersäure (D: 1,40) 1.6-Dinitro-naphthol-(2) und x.x-Dinitro-toluol-diazoniumnitrat-(4).

1-p-Toluolazo-naphthol-(2)-methyläther $C_{18}H_{16}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_{10}H_6 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* analog 1-Benzolazo-naphthol-(2)-methyläther (S. 255). — Granatrote Tafeln (aus Alkohol). F: 68° (CHARRIER, FERRERI, *G.* **42** II, 126). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. Löslich in verd. Mineralsäuren mit roter, in konz. Schwefelsäure mit rubinroter Farbe. — Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure in Alkohol 1-Amino-naphthol-(2)-methyläther und p-Toluidin (CH., F., *G.* **42** II, 127). Das Nitrat liefert beim Kochen mit konz. Salzsäure 4-Chlor-toluol und etwas p-Kresol, beim Kochen mit konz. Bromwasserstoffsäure 4-Brom-toluol (CH., *G.* **46** II, 14). — $C_{18}H_{16}ON_2 + HCl$. Grüne, metallglänzende Nadeln (CH., F., *G.* **42** II, 127). Zersetzt sich an feuchter Luft. — $C_{18}H_{16}ON_2 + 2HCl$. Rote, goldglänzende Nadeln (CH., F., *G.* **43** II, 219). Wird durch Wasser hydrolysiert. — $C_{18}H_{16}ON_2 + 2HBr$. Grüne, metallglänzende Nadeln (CH., F., *G.* **43** II, 219). — $C_{18}H_{16}ON_2 + 2HNO_3$. Dunkelrote Nadeln. F: 77° (Zers.) (CH., F., *G.* **43** II, 219). Löslich in warmem Chloroform, schwer löslich in Äther, unlöslich in Benzol und Ligroin; löslich in Alkohol unter Zersetzung.

1-p-Toluolazo-naphthol-(2)-äthyläther $C_{19}H_{18}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_{10}H_6 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* analog 1-Benzolazo-naphthol-(2)-äthyläther (S. 256). — Rote prismatische Nadeln (aus Alkohol). F: 48° (CHARRIER, FERRERI, *G.* **43** I, 551). Sehr leicht löslich in Äther, Benzol und Chloroform, schwerer in Alkohol, Petroläther und Benzin. Löslich in verd. Mineralsäuren und in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe. — Beim Kochen mit verd. Mineralsäuren (CH., F.) oder beim Kochen des Nitrats mit Alkohol oder Methanol (CH., *G.* **46** II, 7) erhält man 1-p-Toluolazo-naphthol-(2). — $C_{19}H_{18}ON_2 + 2HCl$. Rotbraune, metallglänzende Nadeln (CH., F., *G.* **43** I, 551). — $C_{19}H_{18}ON_2 + 2HNO_3$. Granatrote, goldglänzende Blättchen. F: 94° (Zers.) (CH., F., *G.* **43** II, 220). Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Chloroform, schwerer in Äther und Benzol, fast unlöslich in Ligroin.

o-Xylol-⟨4 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{18}H_{16}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem 4-Amino-o-xylol und *β*-Naphthol in alkal. Lösung (CHARRIER, FERRERI, *G.* **43** II, 221). — Rote, goldglänzende Nadeln (aus Alkohol). F: 146°. Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in Äther, sehr leicht in Chloroform und Benzol. Löslich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe.

CH_3
$CH_3 \cdot C_6H_3 \cdot N:N \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$

o-Xylol-⟨4 azo 1⟩-naphthol-(2)-methyläther $C_{19}H_{18}ON_2 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot N:N \cdot C_{10}H_6 \cdot O \cdot CH_3$. Rote Blättchen (aus Alkohol). F: 106° (CHARRIER, FERRERI, *G.* **43** II, 221). Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln. Löslich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe. — $C_{19}H_{18}ON_2 + 2HCl$. Rote, goldglänzende Nadeln. — $C_{19}H_{18}ON_2 + 2HBr$. Rote Nadeln. — $C_{19}H_{18}ON_2 + 2HNO_3$. Kaffeebraune, goldglänzende Schuppen. F: 87—88° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, schwer in Äther, Benzol und Ligroin.

o-Xylol-⟨4 azo 1⟩-naphthol-(2)-äthyläther $C_{20}H_{20}ON_2 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot N:N \cdot C_{10}H_6 \cdot O \cdot C_2H_5$. Hellrote, goldglänzende Nadeln (aus Alkohol). F: 94—95° (CHARRIER, FERRERI, *G.* **43** II, 222). Ziemlich leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. Löslich in verd. Säuren mit weinroter, in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe. — $C_{20}H_{20}ON_2 + 2HCl$. Kaffeebraune, metallglänzende Nadeln. — $C_{20}H_{20}ON_2 + 2HBr$. Rote Nadeln.

m-Xylol-⟨4 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{18}H_{16}ON_2$, s. nebenstehende Formel (*S. 168*). *B.* Aus m-Xylol-⟨4azo1⟩-naphthylamin-(2) durch Einw. von Natriumnitrit und Eisessig und Kochen des Reaktionsprodukts mit alkoh. Kalilauge (NORMAN, *Soc.* **115**, 675).

CH_3
$CH_3 \cdot C_6H_3 \cdot N:N \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$

m-Xylol-⟨4 azo 1⟩-naphthol-(2)-methyläther $C_{19}H_{18}ON_2 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot N:N \cdot C_{10}H_6 \cdot O \cdot CH_3$. Granatrote Blättchen mit violettem Reflex (aus Alkohol). F: 72—73° (CHARRIER, FERRERI, *G.* **43** II, 222). Leicht löslich in Äther, Chloroform und Benzol, schwerer in Alkohol. Schwer löslich in verd. Säuren, löslich in konz. Säuren mit roter Farbe. — Gibt bei der Reduktion 4-Amino-m-xylol und 1-Amino-naphthol-(2)-methyläther (CH., F.). Beim Kochen des Nitrats mit Alkohol oder Methanol erhält man m-Xylol-⟨4azo1⟩-naphthol-(2) (CH., *G.* **46** II, 8). — $C_{19}H_{18}ON_2 + 2HCl$. Granatrote mikroskopische Nadeln (CH., F.). — $C_{19}H_{18}ON_2 + 2HBr$. Granatrote mikroskopische Nadeln (CH., F.). — $C_{19}H_{18}ON_2 + 2HNO_3$. Canthariden-grüne Nadeln. F: 83° (Zers.) (CH., F.). Leicht löslich in Alkohol, löslich in Äther, Chloroform und warmem Benzol, unlöslich in Ligroin.

m-Xylol-⟨4 azo 1⟩-naphthol-(2)-äthyläther $C_{20}H_{20}ON_2 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot N:N \cdot C_{10}H_6 \cdot O \cdot C_2H_5$. Granatrote Nadeln (aus Alkohol). F: 47° (CHARRIER, FERRERI, *G.* **43** II, 224). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. Löslich in verd. Mineralsäuren und in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe. — Gibt bei der Reduktion 4-Amino-m-xylol und 1-Amino-naphthol-(2)-äthyläther. — $C_{20}H_{20}ON_2 + 2HCl$. Kaffeebraune Nadeln. — $C_{20}H_{20}ON_2 + 2HBr$. Granatrote Nadeln. — $C_{20}H_{20}ON_2 + 2HNO_3$. Cantharidengrüne Nadeln. F: 82° (Zers.). Löslich in Alkohol und Chloroform, schwer löslich in Äther und Benzol, sehr schwer in Ligroin.

p-Xylol-⟨2 azo 1⟩-naphthol-(2)-methyläther $C_{19}H_{18}ON_2$, s. nebenstehende Formel. Granatrote Tafeln (aus Alkohol). F: 91° bis 92° (CHARRIER, FERRERI, *G.* **43** II, 225). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform, schwerer in Ligroin. Löslich in konz. Mineralsäuren mit roter Farbe. — Gibt bei der Reduktion p-Xylidin und 1-Amino-naphthol-(2)-methyläther. — $C_{19}H_{18}ON_2 + 2HCl$. Granatrote Nadeln. — $C_{19}H_{18}ON_2 + 2HBr$. Kaffeebraune Nadeln. — $C_{19}H_{18}ON_2 + 2HNO_3$. Cantharidengrüne Blättchen. F: 75° (Zers.). Löslich in Alkohol und Chloroform, schwer löslich in Äther, Benzol und Ligroin.

CH_3
$C_6H_3 \cdot N:N \cdot C_{10}H_6 \cdot O \cdot CH_3$
CH_3

p-Xylol-⟨2 azo 1⟩-naphthol-(2)-äthyläther $C_{20}H_{20}ON_2 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot N:N \cdot C_{10}H_6 \cdot O \cdot C_2H_5$. Rote Blätter oder Nadeln (aus Alkohol). F: 61—62° (CHARRIER, FERRERI, *G.* **43** II, 226). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. Leicht löslich in verd. Säuren, löslich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe. — Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure p-Xylidin und 1-Amino-naphthol-(2)-äthyläther (CH., F.). Beim Kochen mit verd.

Säuren (CH., F.) oder beim Kochen des Nitrats mit Methanol (CH., G. 46 II, 8) erfolgt Verseifung unter Bildung von p-Xylol-⟨2azo1⟩-naphthol-(2). — $C_{20}H_{20}ON_2 + 2HCl$. Kupferrote Nadeln (CH., F.). — $C_{20}H_{20}ON_2 + 2HBr$. Kupferrote Nadeln (CH., F.). — $C_{20}H_{20}ON_2 + 2HNO_3$. Dunkelrote, metallglänzende Blättchen. F: 71° (Zers.) (CH., F.).

[4-Nitro-1-propyl-benzol]-⟨2 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{19}H_{17}O_3N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kuppeln von diazotiertem 4-Nitro-2-amino-1-propyl-benzol mit β-Naphthol (v. BRAUN, RAWICZ, *B.* 49, 804). — Dunkelrot. F: 156°.

$CH_2 \cdot C_2H_5$; $\cdot N{:}N \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$; O_2N

Pseudocumol-⟨5 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{19}H_{18}ON_2$, s. nebenstehende Formel (*S. 168*). Kirschrote, goldglänzende Nadeln (aus Alkohol). F: 160—161° (CHARRIER, FERRERI, *G.* 44 I, 123). Schwer löslich in warmem, sehr schwer in kaltem Alkohol, leichter in Äther und Benzol, sehr leicht in Chloroform. — $C_{19}H_{18}ON_2 + HCl$. Rotbraune, metallglänzende Nadeln. Verliert beim Erwärmen Chlorwasserstoff, wird bei 100° rot und schmilzt bei 160—161°. — $C_{19}H_{18}ON_2 + H_2SO_4$. Rote, metallglänzende hygroskopische Nadeln. Zersetzt sich bei der Einw. von Wasser und von organischen Lösungsmitteln. — $C_{19}H_{18}ON_2 + 2HNO_3$. Braunrote Nadeln mit grünem Metallglanz. Wird bei ca. 54—55° rot, erweicht und schmilzt unter Zersetzung bei ca. 80°. Zersetzt sich bei längerem Aufbewahren, besonders unter vermindertem Druck, oder beim Erwärmen auf 55—60° und liefert Pseudocumol-diazoniumnitrat-(5), 1-Nitro-naphthol-(2) und geringe Mengen eines bei 196—197° schmelzenden Nitroderivats (?). — $2C_{19}H_{18}ON_2 + 2HCl + PtCl_4$. Rote, goldglänzende Nadeln. F: 167—168°. Schwer löslich in Alkohol + Äther.

CH_3; $CH_3 \cdot$; $\cdot N{:}N \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$; CH_3

Pseudocumol-⟨5 azo 1⟩-naphthol-(2)-methyläther $C_{20}H_{20}ON_2 = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot N{:}N \cdot C_{10}H_6 \cdot O \cdot CH_3$. Rote Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol). F: 89—90° (CHARRIER, FERRERI, *G.* 44 I, 126). Leicht löslich in Äther, Benzol und Chloroform, schwer in Alkohol und Ligroin. — Das Nitrat gibt beim Erhitzen oder bei längerem Aufbewahren Pseudocumol-diazoniumnitrat-(5), 1-Nitro-2-methoxy-naphthalin und ein Nitro-pseudocumol-⟨5azo1⟩-naphthol-(2) (?) vom Schmelzpunkt 196—197°. — $C_{20}H_{20}ON_2 + 2HCl$. Ziegelrote, goldglänzende Nadeln. — $C_{20}H_{20}ON_2 + 2HBr$. Granatrote Nadeln. — $C_{20}H_{20}ON_2 + H_2SO_4$. Cantharidengrüne Nadeln (aus Äther). F: 162—163°; zersetzt sich etwas oberhalb des Schmelzpunktes. Schwer löslich in organischen Lösungsmitteln. Wird von Wasser sehr langsam hydrolysiert. — $C_{20}H_{20}ON_2 + 2HNO_3$. Dunkelgrünes krystallinisches Pulver oder cantharidengrüne Blättchen (aus Chloroform). F: ca. 83° (Zers.). Löslich in heißem Chloroform, schwer löslich in Alkohol, sehr schwer in Äther, Benzol und Ligroin. Wird durch Wasser hydrolysiert. — $2C_{20}H_{20}ON_2 + 2HCl + PtCl_4$. Rote, metallglänzende Krystalle. F: 182—183°. Unlöslich in Alkohol + Äther.

Pseudocumol-⟨5 azo 1⟩-naphthol-(2)-äthyläther $C_{21}H_{22}ON_2 = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot N{:}N \cdot C_{10}H_6 \cdot O \cdot C_2H_5$. Granatrote Nadeln (aus Alkohol). F: 91° (CHARRIER, FERRERI, *G.* 44 I, 128). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Alkohol. Löslich in warmen verdünnten Säuren mit roter, in konz. Säuren mit tiefroter Farbe. — Das Nitrat liefert beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt Pseudocumol-diazoniumnitrat-(5) und 1-Nitro-2-äthoxy-naphthalin. — $C_{21}H_{22}ON_2 + 2HCl$. Rotes krystallinisches Pulver mit grünem Metallglanz. — $C_{21}H_{22}ON_2 + 2HBr$. Granatrote Nadeln. — $C_{21}H_{22}ON_2 + H_2SO_4$. Metallisch grünglänzende Nadeln. Wird bei 150° braun, schmilzt bei 154—155°, zersetzt sich bei 159—160°. Sehr schwer löslich in Äther, Chloroform, Benzol und Ligroin, löslich in Alkohol, wahrscheinlich unter Zersetzung. Wird durch Wasser sehr langsam hydrolysiert. — $C_{21}H_{22}ON_2 + 2HNO_3$. Metallisch grünglänzende Krystalle. F: 76—77° (Zers.). Schwer löslich in organischen Lösungsmitteln. Wird durch Wasser hydrolysiert. — $2C_{21}H_{22}ON_2 + 2HCl + PtCl_4$. Dunkelgrüne, metallglänzende Nadeln. F: 185—186°. Unlöslich in Alkohol + Äther.

Naphthalin-⟨1 azo 1⟩-naphthol-(2), 2-Oxy-[1.1′-azonaphthalin] $C_{20}H_{14}ON_2$, s. nebenstehende Formel (*S. 169*). *B.* Aus 1.1′-Azoxynaphthalin bei langer Einw. von Sonnenlicht oder von ultraviolettem Licht (BAUDISCH, FÜRST, *B.* 45, 3427; CUMMING, FERRIER, *Soc.* 127, 2374; vgl. C., HOWIE, *Soc.* 1931, 3182). — F: 230° (C., H.). Löslich in Xylol mit gelbroter, in Eisessig mit roter Farbe; Absorptionsspektrum der Lösung in konz. Schwefelsäure: GRANDMOUGIN, *Ch. Z.* 34, 1076.

OH; $\cdot N{:}N \cdot$

[2-Chlor-naphthalin]-⟨1 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{20}H_{13}ON_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem 2-Chlor-naphthylamin-(1) und β-Naphthol in alkal. Lösung (CHARRIER, FERRERI, *G.* 41 II, 728). — Dunkelrote, goldglänzende Nadeln (aus Alkohol + Chloroform). F: 177°. Ziemlich leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. Löslich in konz. Schwefelsäure mit blauvioletter Farbe.

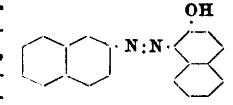
Cl; OH; $\cdot N{:}N \cdot$

Naphthalin-⟨1 azo 1⟩-naphthol-(2)-methyläther $C_{21}H_{16}ON_2 = C_{10}H_7 \cdot N{:}N \cdot C_{10}H_6 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* analog 1-Benzolazo-naphthol-(2)-methyläther (S. 255). — Rotbraune Blättchen

(aus Alkohol). F: 67° (CHARRIER, FERRERI, *G.* **42** II, 141). Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform und Äther, löslich in Petroläther. Löslich in verd. Mineralsäuren und in konz. Schwefelsäure mit blauer, etwas violettstichiger Farbe. — Liefert bei der Reduktion α-Naphthylamin und 1-Amino-naphthol-(2)-methyläther (CH., F., *G.* **42** II, 142). — $C_{21}H_{16}ON_2 + HCl$. Cantharidengrüne unbeständige Krystalle (CH., F., *G.* **42** II, 142). Wird durch Wasser leicht hydrolysiert. — $C_{21}H_{16}ON_2 + 2HCl$. Blauviolette, metallglänzende Nadeln (CH., F., *G.* **43** II, 227). Wird durch Wasser leicht hydrolysiert. — $C_{21}H_{16}ON_2 + 2HBr$. Grünlichbraune irisierende Nadeln (CH., F., *G.* **43** II, 227).

Naphthalin-⟨1 azo 1⟩-naphthol-(2)-äthyläther $C_{22}H_{18}ON_2 = C_{10}H_7 \cdot N:N \cdot C_{10}H_6 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* analog 1-Benzolazo-naphthol-(2)-äthyläther (S. 256). — Dunkelrote Nadeln (aus Alkohol). F: 105—106° (CHARRIER, FERRERI, *G.* **42** II, 142). Ziemlich leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. Löslich in verd. Säuren. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist im durchfallenden Licht violett, im auffallenden Licht blau. — Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure α-Naphthylamin und 1-Amino-naphthol-(2)-äthyläther (CH., F., *G.* **42** II, 143). Beim Kochen mit verd. Säuren (CH., F., *G.* **42** II, 143), beim Erhitzen des Bishydrochlorids oder Bishydrobromids (CH., F., *G.* **43** II, 241) oder beim Kochen des Nitrats mit Alkohol (CH., *G.* **46** II, 8) entsteht Naphthalin-⟨1 azo 1⟩-naphthol-(2). — $C_{22}H_{18}ON_2 + HCl$. Grüne, metallglänzende Krystallmasse (CH., F., *G.* **42** II, 143). — $C_{22}H_{18}ON_2 + 2HCl$. Blauviolette, metallglänzende Nadeln (CH., F., *G.* **43** II, 241). Wird durch Feuchtigkeit leicht zersetzt. — $C_{22}H_{18}ON_2 + 2HBr$. Cantharidengrüne Nadeln (CH., F., *G.* **43** II, 241). Wird durch Wasser leicht zersetzt. — $C_{22}H_{18}ON_2 + 2HNO_3$. Kupferrote Nadeln (aus Äther). F: 62° (Zers.) (CH., F., *G.* **43** II, 241). Leicht löslich in Chloroform, schwerer in Alkohol und Äther, fast unlöslich in Benzol und Ligroin.

Naphthalin-⟨2 azo 1⟩-naphthol-(2), 2-Oxy-[1.2'-azonaphthalin] $C_{20}H_{14}ON_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 169)*. *B.* Beim Erhitzen von 1(oder 3)-[2-Chlor-phenyl]-3(oder 1)-β-naphthyl-triazen-(1), 1(oder 3)-[4-Chlor-phenyl]-3(oder 1)-β-naphthyl-triazen-(1) oder 1(oder 3)-[4-Brom-phenyl]-3(oder 1)-β-naphthyl-triazen-(1) mit β-Naphthol (NORMAN, *Soc.* **101**, 1922, 1923; **115**, 675). — F: 175°.



Naphthalin-⟨2 azo 1⟩-naphthol-(2)-methyläther $C_{21}H_{16}ON_2 = C_{10}H_7 \cdot N:N \cdot C_{10}H_6 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* analog 1-Benzolazo-naphthol-(2)-methyläther (S. 255). — Granatrote Prismen (aus Alkohol), goldglänzende Blättchen (aus Ligroin). F: 94—95° (CHARRIER, FERRERI, *G.* **42** II, 143). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Ligroin. Löslich in verd. Säuren mit roter, in konz. Schwefelsäure mit rotvioletter Farbe. — Gibt bei der Reduktion β-Naphthylamin und 1-Amino-naphthol-(2)-methyläther (CH., F., *G.* **42** II, 144). — $C_{21}H_{16}ON_2 + HCl$. Metallisch grünglänzende Nadeln (CH., F., *G.* **42** II, 143). — $C_{21}H_{16}ON_2 + 2HCl$. Cantharidengrüne Nadeln (CH., F., *G.* **43** II, 241). Zersetzt sich rasch an der Luft. — $C_{21}H_{16}ON_2 + 2HBr$. Kaffeebraune Nadeln (CH., F., *G.* **43** II, 242). — $C_{21}H_{16}ON_2 + 2HNO_3$. Dunkelgrüne Nadeln. F: 80—81° (Zers.) (CH., F., *G.* **43** II, 242). Löslich in Chloroform und Alkohol, schwerer in Äther, fast unlöslich in Benzol und Ligroin.

[2-Methyl-naphthalin]-⟨1 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{21}H_{16}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem 1-Amino-2-methyl-naphthalin und β-Naphthol in alkal. Lösung (LESSER, *A.* **402**, 41, 42). — Braunrote, metallglänzende Krystalle (aus Alkohol + Tetrachlorkohlenstoff). F: 162—163°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Alkohol. Unlöslich in kalter Natronlauge. Löslich in kalter konzentrierter Schwefelsäure mit blauvioletter, in rauchender Schwefelsäure mit carminroter Farbe.

Acenaphthen-⟨5 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{22}H_{16}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kupplung von diazotiertem 5-Amino-acenaphthen mit β-Naphthol (SACHS, MOSEBACH, *B.* **44**, 2855). — Schwarzrote Nadeln (aus Eisessig). F: ca. 186°. Fast unlöslich in Alkohol, Essigester und Aceton, etwas leichter in Benzol und Xylol. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist dunkelblau und wird beim Erwärmen blaurot.

Phenol-⟨2 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{16}H_{12}O_2N_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$ *(S. 169)*. *B.* Aus diazotiertem 2-Amino-phenol und β-Naphthol in alkal. Lösung (CHARRIER, FERRERI, *G.* **41** II, 722). Aus Anisol-⟨2 azo 1⟩-naphthol-(2) und aus Phenetol-⟨2 azo 1⟩-naphthol-(2) durch Erwärmen mit Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbad und Behandeln der Reaktionsprodukte mit Wasser (CH., F., *G.* **41** II, 720) oder durch Erwärmen mit Aluminiumchlorid auf 120—130° (CH., PELLEGRINI, *G.* **43** II, 564). — Existiert in drei Formen. Krystallisiert aus Alkohol oder Essigester in cantharidengrünen Tafeln vom Schmelzpunkt 193°, aus Benzol oder Toluol in kleinen kirschroten Nadeln ohne Metallglanz, aus Methanol in roten, metallglänzenden Nadeln; die beiden roten Formen gehen bei Berührung mit Alkohol oder

beim Erwärmen auf 120—130° in die grüne Form über (CH., F.). — $NaC_{16}H_{11}O_2N_2 + 3H_2O$. Smaragdgrüne Blättchen (CH., F.). Löslich in kaltem Wasser mit violetter, in Natronlauge mit roter Farbe. Wird durch heißes Wasser hydrolysiert. — $KC_{16}H_{11}O_2N_2 + 1^1/_2H_2O$. Smaragdgrüne Blättchen (CH., F.).

Anisol-⟨2 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{17}H_{14}O_2N_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$. *B.* Aus diazotiertem o-Anisidin und β-Naphthol in alkal. Lösung (CHARRIER, FERRERI, *G.* **41** II, 720). — Rotgelbe, goldglänzende Nadeln (aus Alkohol). F: 178°. Ziemlich leicht löslich in Chloroform und Benzol, sehr schwer in Benzin und in kaltem Alkohol. Unlöslich in Alkalien. Löslich in konz. Schwefelsäure mit rotvioletter Farbe. — Liefert beim Erwärmen mit Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbad und nachfolgenden Behandeln mit Wasser (CH., F.) oder beim Erhitzen mit Aluminiumchlorid auf 120—130° (CH., PELLEGRINI, *G.* **43** II, 564) Phenol-⟨2azo1⟩-naphthol-(2).

Phenetol-⟨2 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{18}H_{16}O_2N_2 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$. *B.* Aus diazotiertem o-Phenetidin und β-Naphthol in alkal. Lösung (CHARRIER, FERRERI, *G.* **41** II, 721). — Orangerote, goldglänzende Blättchen (aus Alkohol). F: 138°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Alkohol und Benzin. Unlöslich in Alkalien. Löslich in konz. Schwefelsäure mit rotvioletter Farbe. — Verhält sich gegen Phosphorpentachlorid und gegen Aluminiumchlorid wie die vorangehende Verbindung.

[1-Benzyloxy-benzol]-⟨2 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{23}H_{18}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$. *B.* Aus Phenol-⟨2azo1⟩-naphthol-(2) und Benzylchlorid in Gegenwart von Natriumäthylat (CHARRIER, FERRERI, *G.* **41** II, 725). — Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 152° bis 153°. Leicht löslich in Chloroform und Benzol, ziemlich leicht in Benzin. Unlöslich in Alkalien.

[1-Acetoxy-benzol]-⟨2 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{18}H_{14}O_3N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$. *B.* Aus Phenol-⟨2azo1⟩-naphthol-(2) beim Kochen mit Acetanhydrid und Natriumacetat in Eisessig (CHARRIER, FERRERI, *G.* **41** II, 724). — Rubinrote Nadeln (aus Alkohol). F: 153°. Ziemlich leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Benzin. Unlöslich in Alkalien; wird durch heiße Natronlauge verseift.

[1-Benzoyloxy-benzol]-⟨2 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{23}H_{16}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$. *B.* Aus Phenol-⟨2azo1⟩-naphthol-(2) nach SCHOTTEN-BAUMANN (CHARRIER, FERRERI, *G.* **41** II, 724). — Orangegelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 216°. Leicht löslich in Chloroform und Benzol, schwer in Benzin. Unlöslich in Alkalien; wird durch heiße verdünnte Natronlauge verseift.

[5-Nitro-phenol]-⟨2 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{16}H_{11}O_4N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5-Nitro-2-diazo-phenol (Syst. No. 2199) und β-Naphthol in alkal. Lösung (MORGAN, PORTER, *Soc.* **107**, 655; M., EVENS, *Soc.* **115**, 1137). — Purpurrot. F: 228° (M., E.). Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Äthylacetat, schwer in Benzol und Chloroform (M., P.). — $KC_{16}H_{10}O_4N_3$. Grüne, bronzeglänzende Krystalle (aus Alkohol) (M., P.). Explodiert beim Erhitzen. — Weitere Salze: M., P.

OH
$O_2N \cdot \langle__\rangle \cdot N:N \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$

Anisol-⟨2 azo 1⟩-naphthol-(2)-methyläther $C_{18}H_{16}O_2N_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_{10}H_6 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Dimethylsulfat in alkal. Lösung auf Phenol-⟨2azo1⟩-naphthol-(2) und auf Anisol-⟨2azo1⟩-naphthol-(2) (CHARRIER, FERRERI, *G.* **42** II, 128, 134). — Rote Blättchen (aus Alkohol). F: 93—94°. In der Wärme leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. Löslich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe. — Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure o-Anisidin und 1-Amino-naphthol-(2)-methyläther (Ch., F., *G.* **42** II, 129). Liefert beim Kochen mit verd. Salzsäure Anisol-⟨2azo1⟩-naphthol-(2) und Methanol (CH., F., *G.* **42** II, 129); analog erhält man beim Erhitzen des Dihydrochlorids bezw. Dihydrobromids Anisol-⟨2azo1⟩-naphthol-(2) und Methylchlorid bezw. Methylbromid (CH., F., *G.* **43** II, 229). Das Nitrat gibt beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt Anisol-diazoniumnitrat-(2) und 1-Nitro-2-methoxy-naphthalin (CH., F., *G.* **43** II, 230). — $C_{18}H_{16}O_2N_2 + HCl$. Smaragdgrüne Nadeln (CH., F., *G.* **42** II, 129). — $C_{18}H_{16}O_2N_2 + 2HCl$. Granatrote Nadeln (CH., F., *G.* **43** II, 229). — $C_{18}H_{16}O_2N_2 + 2HBr$. Braunrote Nadeln (CH., F., *G.* **43** II, 229). — $C_{18}H_{16}O_2N_2 + 2HNO_3$. Grüne Nadeln. F: 90—91° (Zers.) (CH., F., *G.* **43** II, 229). Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, schwerer in Äther und Benzol, sehr schwer in Ligroin.

Phenetol-⟨2 azo 1⟩-naphthol-(2)-methyläther $C_{19}H_{18}O_2N_2 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_{10}H_6 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus Phenetol-⟨2azo1⟩-naphthol-(2) und Dimethylsulfat in alkal. Lösung (CHARRIER, FERRERI, *G.* **42** II, 137). — Krystallisiert aus organischen Lösungsmitteln bei langsamem Abkühlen in kirschroten Nadeln, bei raschem Abkühlen in goldgelben Blättchen. Beide Formen schmelzen bei 136°. Schwer löslich in Alkohol und Ligroin, leichter in Benzol und Chloroform. Löslich in verd. Mineralsäuren mit roter, in konz. Schwefelsäure mit rotvioletter Farbe. — Gleicht im chemischen Verhalten der vorangehenden Verbindung. — $C_{19}H_{18}O_2N_2 + HCl$. Grüne, metallglänzende Nadeln (CH., F., *G.* **42** II, 138). — $C_{19}H_{18}O_2N_2$

$+2HCl$. Dunkelrote Krystalle (CH., F., *G.* 43 II, 232). — $C_{19}H_{18}O_2N_2+2HBr$. Kaffeebraune Nadeln (CH., F., *G.* 43 II, 233). — $C_{19}H_{18}O_2N_2+2HNO_3$. Grünbraune Blättchen. F: 92° bis 93° (Zers.) (CH., F., *G.* 43 II, 233). Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, schwerer in Äther, fast unlöslich in Benzol und Ligroin.

Anisol-⟨2 azo 1⟩-naphthol-(2)-äthyläther $C_{19}H_{18}O_2N_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_{10}H_6\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Anisol-⟨2azo1⟩-naphthol-(2) und Diäthylsulfat in Gegenwart von 30%iger Natronlauge (CHARRIER, FERRERI, *G.* 42 II, 134). — Rote Blättchen (aus Alkohol). F: 75°. Leicht löslich in warmem Alkohol, Chloroform und Benzol, schwer in Ligroin. Löslich in verd. Mineralsäuren und in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe. — Gleicht im chemischen Verhalten dem Methyläther (S. 263). — $C_{19}H_{18}O_2N_2+HCl$. Rot, krystallinisch (CH., F., *G.* 42 II, 135). Unbeständig. — $C_{19}H_{18}O_2N_2+2HCl$. Ziegelrote Nadeln (CH., F., *G.* 43 II, 230). — $C_{19}H_{18}O_2N_2+2HBr$. Rotbraune Nadeln (CH., F., *G.* 43 II, 230). — $C_{19}H_{18}O_2N_2+2HNO_3$. Dunkelgrüne Krystalle. F: 85°; zersetzt sich bei 86—87° (CH., F., *G.* 43 II, 231). Schwer löslich in Ligroin und Benzol, ziemlich schwer in Äther, leichter in Chloroform und Alkohol.

Phenetol-⟨2 azo 1⟩-naphthol-(2)-äthyläther $C_{20}H_{20}O_2N_2 = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_{10}H_6\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von Diäthylsulfat und starker Alkalilauge auf Phenol-⟨2azo1⟩-naphthol-(2) (CHARRIER, FERRERI, *G.* 43 I, 556) und auf Phenetol-⟨2 azo 1⟩-naphthol-(2) (CH., F., *G.* 42 II, 138). — Hellrote Nadeln (aus Alkohol). F: 102°. Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol und Ligroin, leichter in Benzol und Chloroform. Löslich in verd. Mineralsäuren mit rotvioletter, in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe. — Gleicht im chemischen Verhalten dem Anisol-⟨2azo1⟩-naphthol-(2)-methyläther (S. 263). Beim Erhitzen des Nitrats mit konz. Salzsäure erhält man 1-Nitro-2-äthoxy-naphthalin, 2-Chlor-phenetol, Brenzcatechinmonoäthyläther und etwas Phenetol-⟨2azo1⟩-naphthol-(2) (CH., *G.* 46 II, 15). — $C_{20}H_{20}O_2N_2+HCl$. Rotbraunes Krystallpulver mit grünem Metallglanz (CH., F., *G.* 42 II, 139). — $C_{20}H_{20}O_2N_2+2HCl$. Dunkelrotes krystallinisches Pulver (CH., F., *G.* 43 I, 557). — $C_{20}H_{20}O_2N_2+2HBr$. Braune Nadeln (CH., F., *G.* 43 II, 233). — $C_{20}H_{20}O_2N_2+2HNO_3$. Grüne Nadeln. F: 86° (Zers.) (CH., F., *G.* 43 II, 233). Löslich in Alkohol und Chloroform, schwerer in Äther, Benzol und Ligroin.

Anisol-⟨3 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{17}H_{14}O_2N_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_{10}H_6\cdot OH$. *B.* Durch Kupplung von diazotiertem m-Anisidin mit β-Naphthol (REVERDIN, DE LUC, *B.* 47, 1540). — Rote Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 140°. Unlöslich in Wasser.

Phenetol-⟨3 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{18}H_{16}O_2N_2 = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_{10}H_6\cdot OH$. *B.* Durch Kupplung von diazotiertem m-Phenetidin mit β-Naphthol (REVERDIN, LOKIETEK, *Bl.* [4] 17, 409). — Rote Nadeln (aus Eisessig). F: 107°. — Das Natriumsalz ist unlöslich in kaltem, schwer löslich in heißem Wasser.

[4-Nitro-phenol]-⟨3 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{16}H_{11}O_4N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem 4-Nitro-3-amino-phenol und β-Naphthol in alkal. Lösung (MORGAN, PORTER, *Soc.* 107, 659). — Rot. Schmilzt nicht bis 260°. Sehr schwer löslich in organischen Lösungsmitteln. Löslich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe.

HO
$\cdot N:N\cdot C_{10}H_6\cdot OH$
NO_2

[4-Nitro-anisol]-⟨3 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{17}H_{13}O_4N_3 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot N:N\cdot C_{10}H_6\cdot OH$. *B.* Aus diazotiertem 4-Nitro-3-amino-anisol und β-Naphthol in alkal. Lösung (REVERDIN, WIDMER, *B.* 46, 4072). — Rote Nadeln. F: 202°. Schwer löslich.

[4.6-Dinitro-phenol]-⟨3 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{16}H_{10}O_6N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem 4.6-Dinitro-3-amino-phenol und β-Naphthol in alkal. Lösung (MORGAN, PORTER, *Soc.* 107, 659). — Braunrote Nadeln (aus Benzol). Schmilzt nicht bis 260°. Unlöslich in Alkohol. Löslich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe.

HO
$O_2N\cdot$ $\cdot N:N\cdot C_{10}H_6\cdot OH$
NO_2

Phenol-⟨4 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{16}H_{12}O_2N_2 = HO\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_{10}H_6\cdot OH$ *(S. 170). B.* Aus diazotiertem 4-Amino-phenol und β-Naphthol in alkal. Lösung (CHARRIER, FERRERI, *G.* 42 II, 129). Aus Anisol-⟨4azo1⟩-naphthol-(2) und Phenetol-⟨4azo1⟩-naphthol-(2) durch Erhitzen mit Aluminiumchlorid auf 120—130° (CH., PELLEGRINI, *G.* 43 II, 565). — Canthariden-grüne Nadeln (aus Methanol) oder Blättchen (aus Alkohol) (CH., F.), dunkelviolette, metallglänzende Nadeln (aus Alkohol + Benzol) (WOROSHZOW, Ж. 47, 1725; *A. ch.* [9] 7, 98). F: 194° (CH., F.; WO.). Schwer löslich in Chloroform und Benzol, fast unlöslich in Ligroin (CH., F.). Absorptionsspektrum in alkoh. Kalilauge: GHOSH, WATSON, *Soc.* 111, 820. — Gibt beim Kochen mit $NaHSO_3$-Lösung den sauren Schwefligsäureester des 2.2-Dioxy-1-[4-oxy-phenylhydrazono]-1.2-dihydro-naphthalins (S. 190) (WO.).

Anisol-⟨4 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{17}H_{14}O_2N_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_{10}H_6\cdot OH$ *(S. 170). B.* {Durch Kuppeln .... (HANTZSCH, WECHSLER, *A.* 325, 249)}; CHARRIER, FERRERI, *G.* 41 II, 725). Entsteht als Hauptprodukt bei der Einw. von Dimethylsulfat und 15%iger Natronlauge auf Phenol-⟨4azo1⟩-naphthol-(2) (CH., F., *G.* 42 II, 132, 134). — Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 137°. Löslich in Chloroform, Benzol und Benzin, schwer löslich in Alkohol.

Löslich in konz. Schwefelsäure mit rotvioletter Farbe. Unlöslich in Alkalien. — Gibt beim Erhitzen mit Aluminiumchlorid auf 120—130° Phenol-⟨4azo1⟩-naphthol-(2) und Methylchlorid (CH., PELLEGRINI, *G.* **43** II, 565). Liefert beim Erwärmen mit Phosphorpentachlorid [2-Chlor-naphthalin]-⟨1azo4⟩-anisol (CH., F., *G.* **41** II, 725).

Phenetol-⟨4 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{18}H_{16}O_2N_2 = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_{10}H_6\cdot OH$. *B.* Durch Kupplung von diazotiertem p-Phenetidin mit β-Naphthol in alkal. Lösung (CHARRIER, FERRERI, *G.* **41** II, 728). — Kirschrote Nadeln (aus Alkohol). F: 132°. Schwer löslich in Alkohol und Benzin, leicht in Chloroform, Benzol und Äther. Löslich in konz. Schwefelsäure mit rotvioletter Farbe. — Liefert beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid [2-Chlor-naphthalin]-⟨1azo4⟩-phenetol (CH., F.). Gibt beim Erhitzen mit Aluminiumchlorid auf 120—130° Phenol-⟨4azo1⟩-naphthol-(2) und Äthylchlorid (CH., PELLEGRINI, *G.* **43** II, 565).

Diphenyläther-⟨4 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{22}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_{10}H_6\cdot OH$. *B.* Durch Kuppeln von diazotiertem 4-Amino-diphenyläther mit β-Naphthol (MAILHE, *C. r.* **154**, 1242; *Bl.* [4] **11**, 1015; vgl. JONES, COOK, *Am. Soc.* **38**, 1546). — Gelbe Blättchen. Löslich in Alkalien mit roter Farbe (M.).

[1-Acetoxy-benzol]-⟨4 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{18}H_{14}O_3N_2 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_{10}H_6\cdot OH$. *B.* Durch Acetylieren von Phenol-⟨4azo1⟩-naphthol-(2) mit Acetanhydrid und Natriumacetat in Eisessig (CHARRIER, FERRERI, *G.* **42** II, 130). — Orangerote Nadeln (aus Alkohol). F: 115°. Leicht löslich in Chloroform und Benzol, schwer in Ligroin und in kaltem Alkohol.

[1-Benzoyloxy-benzol]-⟨4 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{23}H_{16}O_3N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_{10}H_6\cdot OH$. *B.* Aus Phenol-⟨4azo1⟩-naphthol-(2) und Benzoylchlorid nach SCHOTTEN-BAUMANN (CHARRIER, FERRERI, *G.* **42** II, 130). — Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 164°. Schwer löslich in Alkohol, Chloroform und Benzol, unlöslich in Ligroin.

[3-Chlor-phenetol]-⟨4 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{18}H_{15}O_2N_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem 3-Chlor-4-amino-phenetol und β-Naphthol in alkal. Lösung (HURST, THORPE, *Soc.* **107**, 940). — Rote Nadeln (aus Eisessig). F: 140°.

Cl
$C_2H_5\cdot O\cdot$⟨ ⟩$\cdot N:N\cdot C_{10}H_6\cdot OH$

[2-Nitro-phenol]-⟨4 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{16}H_{11}O_4N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Nitro-4-diazo-phenol (Syst. No. 2199) und β-Naphthol in alkal. Lösung (MORGAN, PORTER, *Soc.* **107**, 652). — Orangerote Blättchen (aus Essigester). F: 216°. Leicht löslich in Benzol, schwer in Alkohol und Eisessig. Löslich in konz. Schwefelsäure mit carminroter Farbe. — Die wäßr. Lösungen der Alkalisalze sind tief carminrot.

O_2N
$HO\cdot$⟨ ⟩$\cdot N:N\cdot C_{10}H_6\cdot OH$

Phenol-⟨4 azo 1⟩-naphthol-(2)-methyläther $C_{17}H_{14}O_2N_2 = HO\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_{10}H_6\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Neben Anisol-⟨4azo1⟩-naphthol-(2) und geringen Mengen Anisol-⟨4azo1⟩-naphthol-(2)-methyläther beim Methylieren von Phenol-⟨4azo1⟩-naphthol-(2) mit Dimethylsulfat und 15%iger Natronlauge (CHARRIER, FERRERI, *G.* **42** II, 132). — Braune Blättchen (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung gegen 225°. Schwer löslich in Alkohol, Chloroform und Benzol. Löst sich in der Wärme in verd. Säuren. Löslich in konz. Schwefelsäure mit roter, in Alkalien und Ammoniak mit gelber bis orangeroter Farbe. — Gibt bei der Reduktion 1-Amino-naphthol-(2)-methyläther und 4-Amino-phenol. Wird beim Kochen mit verd. Säuren in Phenol-⟨4azo1⟩-naphthol-(2) und Methanol gespalten. — $C_{17}H_{14}O_2N_2 + HCl$. Grüne, metallglänzende Nadeln.

Anisol-⟨4 azo 1⟩-naphthol-(2)-methyläther $C_{18}H_{16}O_2N_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_{10}H_6\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Dimethylsulfat und 30%iger Natronlauge auf Phenol-⟨4azo1⟩-naphthol-(2), auf Anisol-⟨4azo1⟩-naphthol-(2) und auf Phenol-⟨4azo1⟩-naphthol-(2)-methyläther (CHARRIER, FERRERI, *G.* **42** II, 131, 133, 135). — Nadeln (aus Alkohol). F: 107°. Sehr leicht löslich in Äther, Chloroform und Benzol, leicht in heißem Alkohol, schwer in Ligroin. Löslich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe. — Gleicht im chemischen Verhalten dem Anisol-⟨2azo1⟩-naphthol-(2)-methyläther (S. 263). — $C_{18}H_{16}O_2N_2 + HCl$. Grüne, metallglänzende Nadeln (CH., F., *G.* **42** II, 131). — $C_{18}H_{16}O_2N_2 + 2HCl$. Granatrote, metallglänzende Krystallmasse (CH., F., *G.* **43** II, 232). — $C_{18}H_{16}O_2N_2 + 2HBr$. Canthariden-grüne Nadeln (CH., F., *G.* **43** II, 232). — $C_{18}H_{16}O_2N_2 + 2HNO_3$. Dunkelgrüne Nadeln. F: 55° bis 56° (Zers.) (CH., F., *G.* **43** II, 231). Leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Äther und Chloroform, schwer in Ligroin und Benzol.

Phenetol-⟨4 azo 1⟩-naphthol-(2)-methyläther $C_{19}H_{18}O_2N_2 = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_{10}H_6\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Phenetol-⟨4azo1⟩-naphthol-(2) und Dimethylsulfat in alkal. Lösung (CHARRIER, FERRERI, *G.* **42** II, 139). — Orangefarbene Nadeln (aus Alkohol); wird bei raschem Abkühlen der Lösungen in goldgelben Blättchen erhalten. F: 113°. Ziemlich schwer löslich in Benzol und Chloroform, schwer in kaltem Alkohol und Ligroin. Löslich in verd. Säuren mit roter, in konz. Schwefelsäure mit rotvioletter Farbe. — $C_{19}H_{18}O_2N_2 + HCl$. Grüne, goldglänzende

Krystalle (CH., F., *G.* **42** II, 140). — $C_{19}H_{18}O_2N_2 + 2HCl$. Dunkelrote mikroskopische Krystalle (CH., F., *G.* **43** II, 234). — $C_{19}H_{18}O_2N_2 + 2HBr$. Kaffeebraune Nadeln (CH., F., *G.* **43** II, 234). — $C_{19}H_{18}O_2N_2 + 2HNO_3$. Grüne Nadeln (aus Äther). F: 71° (Zers.) (CH., F., *G.* **43** II, 234). Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Chloroform, schwerer in Äther und Benzol, fast unlöslich in Ligroin.

Anisol-⟨4 azo 1⟩-naphthol-(2)-äthyläther $C_{19}H_{18}O_2N_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_{10}H_6 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Anisol-⟨4azo1⟩-naphthol-(2) und Diäthylsulfat in alkal. Lösung (CHARRIER, FERRERI, *G.* **42** II, 136; **43** I, 556). — Rote, prismatische Tafeln (aus Benzin). F: 55—56° (CH., F., *G.* **43** I, 556). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln sowie in verd. Mineralsäuren; löslich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe (CH., F., *G.* **42** II, 136). — $C_{19}H_{18}O_2N_2 + HCl$. Braungrüne Nadeln (CH., F., *G.* **42** II, 136). — $C_{19}H_{18}O_2N_2 + 2HCl$. Rotbraunes krystallinisches Pulver mit grünem Metallglanz (CH., F., *G.* **43** I, 556). — $C_{19}H_{18}O_2N_2 + 2HBr$. Kaffeebraune Nadeln (aus Äther) (CH., F., *G.* **43** II, 232). — $C_{19}H_{18}O_2N_2 + 2HNO_3$. Cantharidengrüne Blättchen (aus Äther). F: 67° (Zers.) (CH., F., *G.* **43** II, 232). Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, schwerer in Äther, sehr schwer in Ligroin und Benzol.

Phenetol-⟨4azo1⟩-naphthol-(2)-äthyläther $C_{20}H_{20}O_2N_2 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_{10}H_6 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von Diäthylsulfat in alkal. Lösung auf Phenol-⟨4azo1⟩-naphthol-(2) (CHARRIER, FERRERI, *G.* **43** I, 557) und auf Phenetol-⟨4azo1⟩-naphthol-(2) (CH., F., *G.* **42** II, 140). — Orangegelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 81°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform, schwer in Ligroin. Löslich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe. — Gibt bei der Reduktion p-Phenetidin und 1-Amino-naphthol-(2)-äthyläther (CH., F., *G.* **42** II, 141). Liefert beim Kochen mit verd. Säuren Phenetol-⟨4azo1⟩-naphthol-(2) und Äthylalkohol (CH., F., *G.* **42** II, 141); analoge Spaltungen erfolgen beim Erhitzen des Dihydrochlorids (CH., F., *G.* **43** II, 235) und beim Kochen des Nitrats mit Alkohol oder Methanol (CH., *G.* **46** II, 9). Das Nitrat gibt beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt Phenetoldiazoniumnitrat-(4) und 1-Nitro-2-äthoxy-naphthalin (CH., F., *G.* **43** II, 235). Beim Kochen des Nitrats mit konz. Salzsäure erhält man 4-Chlor-phenetol, Hydrochinonmonoäthyläther, 1-Nitro-2-äthoxy-naphthalin und geringe Mengen Phenetol-⟨4azo1⟩-naphthol-(2) (CH., *G.* **46** II, 16). — $C_{20}H_{20}O_2N_2 + HCl$. Kupferrote, metallglänzende Blättchen (CH., F., *G.* **42** II, 141). Leicht hydrolysierbar. — $C_{20}H_{20}O_2N_2 + 2HCl$. Rote, goldglänzende Blättchen (CH., F., *G.* **43** I, 557). — $C_{20}H_{20}O_2N_2 + 2HBr$. Goldgelbe Blättchen (CH., F., *G.* **43** II, 235). — $C_{20}H_{20}O_2N_2 + 2HNO_3$. Rotgelbe, goldglänzende Blättchen (aus Äther). F: 73—74° (Zers.) (CH., F., *G.* **43** II, 235). Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, schwer in Äther, Benzol und Ligroin.

3.3'-Dimethyl-diphenyldisulfid-4.4'-bis-[⟨azo1⟩-naphthol-(2)] $C_{34}H_{26}O_2N_4S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4.4'-Diamino-3.3'-dimethyl-diphenyldisulfid (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 225) durch Diazotieren und Kuppeln mit β-Naphthol in alkal. Lösung (HODGSON, *Soc.* **101**, 1701). — Rot, amorph. F: 248°. Unlöslich in Wasser, Äther und Petroläther, schwer löslich in Alkohol, leicht in heißem Benzol und Chloroform. Löslich in konz. Schwefelsäure mit blauvioletter Farbe, die beim Erwärmen in Violettrot, beim Verdünnen in Bräunlichrot übergeht.

$[HO \cdot C_{10}H_6 \cdot N:N \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot S-]_2$

3.3'-Dimethyl-diphenyltrisulfid-4.4'-bis-[⟨azo1⟩-naphthol-(2)] $C_{34}H_{26}O_2N_4S_3 = [HO \cdot C_{10}H_6 \cdot N:N \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot S]_2S$. *B.* Aus 4.4'-Diamino-3.3'-dimethyl-diphenyltrisulfid (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 225) durch Diazotieren und Kuppeln mit β-Naphthol in alkal. Lösung (HODGSON, *Soc.* **101**, 1699). — Rot, amorph. F: 118° (wahrscheinlich unter Zersetzung). Unlöslich in Wasser und Petroläther, schwer löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig, leicht in heißem Chloroform. Löslich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe, die beim Erwärmen in Schokoladebraun, beim Verdünnen in Scharlachrot übergeht.

Naphthol-(2)-⟨1azo1⟩-naphthol-(2)-propyläther, 2-Oxy-2'-propyloxy-[1.1'-azonaphthalin] $C_{23}H_{20}O_2N_2 = HO \cdot C_{10}H_6 \cdot N:N \cdot C_{10}H_6 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 1-Amino-naphthol-(2)-propyläther durch Diazotieren und Kuppeln mit β-Naphthol (CHARRIER, *G.* **46** I, 411). — Bronzefarbene Blättchen (aus Chloroform + Alkohol). F: 157—158°. Sehr schwer löslich in Alkohol, leicht in Chloroform und Äther. Löslich in konz. Schwefelsäure mit tiefblauer Farbe. — Hydrochlorid. Dunkelgrün, metallglänzend.

[1-Methylmercapto-naphthalin]-⟨4azo1⟩-naphthol-(2), 2-Oxy-4'-methylmercapto-[1.1'-azonaphthalin] $C_{21}H_{16}ON_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1-Methylmercapto-naphthalindiazoniumchlorid-(4) und β-Naphthol in alkal. Lösung (ZINCKE, SCHÜTZ, *B.* **45**, 640). — Metallisch grünglänzende Krystalle (aus Aceton beim Verdunsten). Schwer löslich in Aceton und Eisessig.

$CH_3 \cdot S \cdot C_{10}H_6 \cdot N:N \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$

Benzol-⟨1 azo 1⟩-benzol-⟨4 azo 1⟩-naphthol-(2), Sudan III $C_{22}H_{16}ON_4 = C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$ *(S. 171)*. Löst sich in Xylol mit gelbroter, in Eisessig mit roter Farbe; Absorptionsspektrum der grünen Lösung in konz. Schwefelsäure: GRANDMOUGIN, *Ch. Z.* **34**, 1076. — Verhalten im Organismus: SALANT, BENGIS, *J. biol. Chem.* **27**, 403; READ, *J. biol. Chem.* **37**, 127.

Toluol-⟨4 azo 3⟩-toluol-⟨4 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{24}H_{20}ON_4 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot N:N \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$ *(S. 172)*. Löslich in Xylol mit gelbroter, in Eisessig mit roter Farbe; Absorptionsspektrum der grünen Lösung in konz. Schwefelsäure: GRANDMOUGIN, *Ch. Z.* **34**, 1076.

[4-Chlor-benzol]-⟨1 azo 1⟩-naphthalin-⟨4 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{26}H_{17}ON_4Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus [4-Chlor-benzol]-⟨1 azo 1⟩-naphthalin-diazoniumchlorid-(4) (Syst. No. 2204) und β-Naphthol in alkal. Lösung (TRÖGER, PIOTROWSKI, *Ar.* **255**, 164). — Violette, olivgrün schimmernde Krystalle (aus Eisessig). F: 261°. Fast unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln außer Eisessig.

$C_6H_4Cl \cdot N:N \cdot C_{10}H_6 \cdot N:N \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$

Diphenyl-4.4'-bis-[⟨azo 1⟩-naphthol-(2)] $C_{32}H_{22}O_2N_4 = HO \cdot C_{10}H_6 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$. *B.* Aus beiderseits diazotiertem Benzidin und β-Naphthol in alkal. Lösung (CHARRIER, FERRERI, *G.* **43** II, 242); Wärmetönung dieser Reaktion: SWIETOSLAWSKI, Ж. **43**, 1079; *B.* **44**, 2441. — Dunkelgrünes, metallglänzendes Krystallpulver (aus Toluol). Schmilzt gegen 275°; schwer löslich in heißem Benzol und Toluol, fast unlöslich in anderen Lösungsmitteln (CH., F.). Löslich in Xylol mit roter Farbe (GRANDMOUGIN, *Ch. Z.* **34**, 1076). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blau (CH., F.; G.); Absorptionsspektrum dieser Lösung: G.

2.3'-Dinitro-diphenyl-4.4'-bis-[⟨azo 1⟩-naphthol-(2)] $C_{32}H_{20}O_6N_6$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2.3'-Dinitro-benzidin (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 68) durch Diazotieren und Kuppeln mit β-Naphthol in alkal. Lösung (CAIN, COULTHARD, MICKLETHWAIT, *Soc.* **103**, 2080). — Rotes Pulver. F: ca. 297° (Zers.). Unlöslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

$HO \cdot C_{10}H_6 \cdot N:N \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot N:N \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$

3.3'-Dinitro-diphenyl-4.4'-bis-[⟨azo 1⟩-naphthol-(2)] $C_{32}H_{20}O_6N_6$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3.3'-Dinitro-benzidin (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 68) durch Diazotieren und Kuppeln mit β-Naphthol in alkal. Lösung (CAIN, COULTHARD, MICKLETHWAIT, *Soc.* **103**, 2080). — Schwarzes Pulver. Schmilzt nicht bis 335°. Sehr schwer löslich in Xylol.

$[HO \cdot C_{10}H_6 \cdot N:N \cdot C_6H_3(O_2N)-]_2$

Diphenyl-4.4'-bis-[⟨azo 1⟩-naphthol-(2)-äthyläther] $C_{36}H_{30}O_2N_4 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_{10}H_6 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_{10}H_6 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Diphenyl-4.4'-bis-[⟨azo 1⟩-naphthol-(2)] und Diäthylsulfat in Gegenwart von 50%iger Kalilauge (CHARRIER, FERRERI, *G.* **43** II, 243). — Rotes mikrokrystallinisches Pulver (aus Alkohol). F: ca. 98—100°. Schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln. Löslich in Säuren mit blauvioletter Farbe. — Beim Erwärmen mit verd. Säuren (CH., F.) oder beim Kochen des Nitrats mit Alkohol (CH., *G.* **46** II, 8) erhält man Diphenyl-4.4'-bis-[⟨azo 1⟩-naphthol-(2)]. — $C_{36}H_{30}O_2N_4 + 4HCl$. Dunkelgrüne, metallglänzende Krystallmasse (CH., F.). — $C_{36}H_{30}O_2N_4 + 4HBr$. Dunkelgrüne, metallglänzende Krystalle (CH., F.). — $C_{36}H_{30}O_2N_4 + 4HNO_3$. Dunkelgrüne, metallglänzende Nadeln. F: 60° bis 61° (CH., F.). Sehr schwer löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Ligroin, leichter in Chloroform.

3.3'-Dimethyl-diphenyl-4.4'-bis-[⟨azo 1⟩-naphthol-(2)] $C_{34}H_{26}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. Löslich in Eisessig mit roter Farbe; Absorptionsspektrum der grünen Lösung in konz. Schwefelsäure: GRANDMOUGIN, *Ch. Z.* **34**, 1076.

$[HO \cdot C_{10}H_6 \cdot N:N \cdot C_6H_3(CH_3)-]_2$

Benzol-⟨1 azo 2⟩-phenetol-⟨5 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{24}H_{20}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem 6-Benzolazo-3-amino-phenetol und β-Naphthol in alkal. Lösung (REVERDIN, RILLIET, VERNET, *Bl.* [4] **23**, 383; *C.* **1919** I, 85). — Braune, metallglänzende Nadeln (aus Eisessig). F: 172°. Unlöslich in Wasser, löslich in organischen Lösungsmitteln.

$C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_3(O \cdot C_2H_5) \cdot N:N \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$

1-Benzolazo-4-nitro-naphthol-(2) $C_{16}H_{11}O_3N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Benzoldiazoniumchlorid und 4-Nitro-naphthol-(2) in alkal. Lösung (MORGAN, EVENS, *Soc.* **115**, 1134). — Dunkelbraunrote Nadeln (aus Benzol). F: 206—207°. Schwer löslich in Alkohol. Unlöslich in wäßr. Natronlauge, löslich in alkoh. Natronlauge mit dunkelroter Farbe. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist fuchsinrot.

$C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_{10}H_5(OH) \cdot NO_2$

[4 - Nitro - benzol] - ⟨1 azo 1⟩ - [4 - nitro - naphthol - (2)] $C_{16}H_{10}O_5N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Nitro-benzol-diazoniumchlorid und 4-Nitro-naphthol-(2) in alkal. Lösung (MORGAN, EVENS, *Soc.* **115**, 1134). — Violettrote Krystalle (aus Eisessig). F: 231°. Schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Unlöslich in wäßr. Alkalilaugen, löslich in alkoh. Natronlauge mit violetter Farbe. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rotviolett. — Der auf der Faser erzeugte Farbstoff färbt Baumwolle carminrot.

[2.4 - Dinitro - benzol] - ⟨1 azo 1⟩ - [4 - nitro - naphthol - (2)] $C_{16}H_9O_7N_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben [5-Nitro-phenol]-⟨2 azo 1⟩-[4-nitro-naphthol-(2)] (s. u.) beim Kuppeln von 2.4-Dinitro-benzoldiazoniumsulfat mit 4-Nitro-naphthol-(2) in alkal. Lösung (MORGAN, EVENS, *Soc.* **115**, 1135). — Dunkelrote, grünglänzende Tafeln (aus Anisol). Schmilzt unscharf bei 200—250°. Löslich in konz. Schwefelsäure mit indigoblauer Farbe.

[5 - Nitro - phenol] - ⟨2 azo 1⟩ - [4 - nitro - naphthol - (2)] $C_{16}H_{10}O_6N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Dunkelbraunrote Krystalle (aus Anisol). Schmilzt unscharf bei 132—166° (MORGAN, EVENS, *Soc.* **115**, 1135). Löslich in konz. Schwefelsäure mit rotvioletter Farbe.

2. Azoderivat des 1-Oxy-2-methyl-naphthalins $C_{11}H_{10}O = CH_3 \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$.

[4 - Nitro - benzol] - ⟨1 azo 4⟩ - [1 - oxy - 2 - methyl - naphthalin], [4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-[2-methyl-naphthol-(1)] $C_{17}H_{13}O_3N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Nitro-benzoldiazoniumchlorid und 2-Methyl-naphthol-(1) (Ergw. Bd. VI, S. 320) in mit Essigsäure neutralisierter Lösung (LESSER, *A.* **402**, 45). — Ziegelrote Nadeln (aus Nitrobenzol). F: 267—268°. Schwer löslich in Eisessig und Xylol, sehr schwer in Alkohol, Benzol und Chloroform. Löslich in konz. Schwefelsäure mit blauvioletter, in rauchender Schwefelsäure mit rotvioletter Farbe. Gibt mit alkoh. Kalilauge eine blaue Färbung. — Wird durch rauchende Schwefelsäure in eine gelbe, in Wasser lösliche Sulfonsäure übergeführt.

3. Azoderivate der Monooxy-Verbindungen $C_{12}H_{12}O$.

1. *Azoderivat des 4-Oxy-1.6-dimethyl-naphthalins* $C_{12}H_{12}O = (CH_3)_2C_{10}H_5 \cdot OH$.

3-Benzolazo-4-oxy-1.6-dimethyl-naphthalin, 2-Benzolazo-4.7-dimethyl-naphthol-(1) $C_{18}H_{16}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kuppeln von Benzoldiazoniumchlorid mit 4-Oxy-1.6-dimethyl-naphthalin (WEISSGERBER, KRUBER, *B.* **52**, 351). — Dunkelrote Blättchen (aus Alkohol). F: 134°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol. Unlöslich in kalter verdünnter Kalilauge.

2. *Azoderivat des 1-Oxy-2.6-dimethyl-naphthalins* $C_{12}H_{12}O = (CH_3)_2C_{10}H_5 \cdot OH$.

4 - Benzolazo - 1 - oxy - 2.6 - dimethyl - naphthalin, 4 - Benzolazo - 2.6 - dimethyl-naphthol-(1) bezw. 2.6-Dimethyl-naphthochinon-(1.4)-phenylhydrazon-(4) $C_{18}H_{16}ON_2$, Formel I bezw. II. *B.* Aus 2.6-Dimethyl-naphthochinon-(1.4) und Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung auf dem Wasserbad (WEISSGERBER, KRUBER, *B.* **52**, 361). — Orangerote Nadeln (aus Essigester). F: 240—241° (Zers.). Schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln. Sehr schwer löslich in warmer verdünnter Natronlauge; die Lösung ist violett. Die orangerote alkoholische Lösung wird auf Zusatz von Alkali blaustichig fuchsinrot.

3. *Azoderivat des 3-Oxy-2.6-dimethyl-naphthalins* $C_{12}H_{12}O = (CH_3)_2C_{10}H_5 \cdot OH$.

4-Benzolazo-3-oxy-2.6-dimethyl-naphthalin, 1-Benzolazo-3.7-dimethyl-naphthol-(2) $C_{18}H_{16}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kuppeln von Benzoldiazoniumchlorid mit 3-Oxy-2.6-dimethyl-naphthalin (WEISSGERBER, KRUBER, *B.* **52**, 360). — Orangerote Nadeln

(aus Essigester oder Alkohol). F: 149—151°. Unlöslich in wäßr. Alkalien. — Liefert bei Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure in Eisessig und nachfolgender Oxydation mit Chromschwefelsäure 3.7-Dimethyl-naphthochinon-(1.2).

4. ***Azoderivate des 4-Oxy-2.6-dimethyl-naphthalins*** $C_{12}H_{12}O = (CH_3)_2C_{10}H_5\cdot OH$.

1-Benzolazo-4-oxy-2.6-dimethyl-naphthalin (?), 4-Benzolazo-3.7-dimethyl-naphthol-(1) (?) $C_{18}H_{16}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben überwiegenden Mengen 1.3-Bis-benzolazo-4-oxy-2.6-dimethyl-naphthalin beim Kuppeln von Benzoldiazoniumchlorid mit 4-Oxy-2.6-dimethyl-naphthalin in alkal. Lösung (WEISSGERBER, KRUBER, *B.* 52, 361). — Hellorangerote Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 118—120°. Leicht löslich in Alkalien.

N:N·C₆H₅ / ·CH₃ (?) / CH₃· / OH

1.3-Bis-benzolazo-4-oxy-2.6-dimethyl-naphthalin, 2.4-Bis-benzolazo-3.7-dimethyl-naphthol-(1) $C_{24}H_{20}ON_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Entsteht als Hauptprodukt beim Kuppeln von Benzoldiazoniumchlorid mit 4-Oxy-2.6-dimethyl-naphthalin in alkal. Lösung (WEISSGERBER, KRUBER, *B.* 52, 360). — Stahlblaue Nadeln (aus Essigester oder Alkohol). F: 191° (unkorr.). Ziemlich schwer löslich in kaltem Essigester und Alkohol. Unlöslich in wäßr. Alkalien. Die alkoh. Lösung ist violettrot und wird auf Zusatz von Alkali kirschrot.

N:N·C₆H₅ / ·CH₃ / CH₃· / ·N:N·C₆H₅ / OH

5. ***Azoderivat des 3-Oxy-2.7-dimethyl-naphthalins*** $C_{12}H_{12}O = (CH_3)_2C_{10}H_5\cdot OH$.

4-Benzolazo-3-oxy-2.7-dimethyl-naphthalin, 1-Benzolazo-3.6-dimethyl-naphthol-(2) $C_{18}H_{16}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kuppeln von Benzoldiazoniumchlorid mit 3-Oxy-2.7-dimethyl-naphthalin (WEISSGERBER, KRUBER, *B.* 52, 367) — Orangerote, bronzeglänzende Nadeln (aus Essigester). F. 183—184°. Unlöslich in kalten Alkalilaugen.

CH₃· / ·CH₃ / ·OH / N:N·C₆H₅

e) Azoderivate der Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-14}O$.

1. Azoderivate des 2-Oxy-diphenyls $C_{12}H_{10}O = C_6H_5\cdot C_6H_4\cdot OH$.

5-Benzolazo-2-oxy-diphenyl $C_{18}H_{14}ON_2$, Formel I. *B.* Neben 3.5-Bis-benzolazo-2-oxy-diphenyl aus 2-Oxy-diphenyl und Benzoldiazoniumchlorid in alkal. Lösung (BORSCHE, SCHOLTEN, *B.* 50, 601). — Gelbe Nadeln (aus Essigsäure). F: 94—95°. — Gibt bei der Reduktion mit $Na_2S_2O_4$ und verd. Natronlauge 5-Amino-2-oxy-diphenyl.

I. OH / N:N·C₆H₅ II. HO N:N·C₆H₅ / N:N·C₆H₅

3.5-Bis-benzolazo-2-oxy-diphenyl $C_{24}H_{18}ON_4$, Formel II. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Braune Nadeln (aus Eisessig). F: 157° (BORSCHE, SCHOLTEN, *B.* 50, 601).

2. Azoderivate der Monooxy-Verbindungen $C_{13}H_{12}O$.

1. ***Azoderivat des Benzhydrols*** $C_{13}H_{12}O = (C_6H_5)_2CH\cdot OH$.

Benzhydrol-⟨4 azo 1⟩-naphthol-(2), Naphthol-(2)-⟨1 azo 4⟩-benzhydrol $C_{23}H_{18}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kupplung von diazotiertem 4-Amino-benzhydrol (*Hptw. Bd. XIII, S. 696*) mit β-Naphthol in alkal. Lösung (TORREY, PORTER, *Am. Soc.* 33, 57). — Rot (aus wäßr. Aceton oder aus Benzol + Ligroin). F: 169,5°. Unlöslich in Säuren und Alkalien.

C₆H₅·CH(OH)· / ·N:N· / OH

2. ***Azoderivat des 1-Oxy-2-allyl-naphthalins*** $C_{13}H_{12}O = CH_2{:}CH\cdot CH_2\cdot C_{10}H_6\cdot OH$.

4-Benzolazo-1-oxy-2-allyl-naphthalin, 4-Benzolazo-2-allyl-naphthol-(1) $C_{19}H_{16}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Allyl-naphthol-(1) (Ergw. Bd. VI, S. 328) und Benzoldiazoniumchlorid (CLAISEN, EISLEB, *A.* 401, 62). — Dunkelrote Krystalle mit grünlichem Oberflächenschimmer (aus Tetrachlorkohlenstoff). F: 157—158°.

OH / ·CH₂·CH:CH₂ / N:N·C₆H₅

3. Azoderivat des Methyldiphenylcarbinols $C_{14}H_{14}O = (C_6H_5)_2C(CH_3)\cdot OH$.

[α-Methyl-diphenylcarbinol]-⟨4 azo 1⟩-naphthol-(2), Naphthol-(2)-⟨1 azo 4⟩-[α-methyl-diphenylcarbinol] $C_{24}H_{20}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Methyl-phenyl-[4-amino-phenyl]-carbinol (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 286) durch Diazotieren und Kuppeln mit β-Naphthol (PORTER, HIRST, *Am. Soc.* **41**, 1265). — Rote Krystalle (aus Alkohol). F: 190°. Löslich in organischen Lösungsmitteln; unlöslich in Wasser sowie in verd. Säuren und Alkalien.

f) Azoderivate der Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-18}O$.

1. Azoderivate der Monooxy-Verbindungen $C_{14}H_{10}O$.

1. ***Azoderivate des 1-Oxy-anthracens*** $C_{14}H_{10}O = C_{14}H_9\cdot OH$.

4-Benzolazo-1-oxy-anthracen, 4-Benzolazo-anthrol-(1) $C_{20}H_{14}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Benzoldiazoniumsalz und 1-Oxy-anthracen in Alkohol (SIRCAR, *Soc.* **109**, 775). — Violettrote Nadeln (aus Benzol). F: 234—235° (Zers.). Löslich in organischen Lösungsmitteln außer Petroläther. Unlöslich in wäßr. Kalilauge, löslich in alkoh. Kalilauge mit rötlichvioletter Farbe. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist violettschwarz. Absorptionsspektrum in Alkohol und in alkoh. Kalilauge: S., *Soc.* **109**, 768, 770. — Färbt Wolle rötlichviolett.

[4-Brom-benzol]-⟨1 azo 4⟩-[1-oxy-anthracen] $C_{20}H_{13}ON_2Br = HO\cdot C_{14}H_8\cdot N:N\cdot C_6H_4Br$. *B.* Aus diazotiertem 4-Brom-anilin und 1-Oxy-anthracen in Alkohol (SIRCAR, *Soc.* **109**, 775). — Dunkelrotviolette Nadeln (aus Xylol). F: 248—249° (Zers.). Löslich in organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser. Unlöslich in wäßr. Kalilauge, löslich in alkoh. Kalilauge mit violetter Farbe. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blauschwarz. Absorptionsspektrum in Alkohol und in alkoh. Kalilauge: S., *Soc.* **109**, 769, 771. — Färbt Wolle rötlichviolett.

[4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-[1-oxy-anthracen] $C_{20}H_{13}O_3N_3 = HO\cdot C_{14}H_8\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Aus diazotiertem 4-Nitro-anilin und 1-Oxy-anthracen in Alkohol (SIRCAR, *Soc.* **109**, 775). — Dunkelrotes Pulver (aus Nitrobenzol + Petroläther). Schmilzt oberhalb 285°. Löslich in Chloroform, Aceton und Nitrobenzol, ziemlich schwer löslich in Alkohol, Eisessig, Benzol und Äther. Löslich in konz. Schwefelsäure mit blauschwarzer, in alkoh. Kalilauge mit grünlichblauer Farbe. Absorptionsspektrum in Alkohol und in alkoh. Kalilauge: S., *Soc.* **109**, 768, 770. — Färbt Wolle rotviolett.

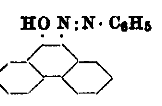
2. ***Azoderivate des 9-Oxy-anthracens*** $C_{14}H_{10}O = C_{14}H_9\cdot OH$.

10-Benzolazo-9-oxy-anthracen, 10-Benzolazo-anthranol-(9), ms-Benzolazo-anthranol $C_{20}H_{14}ON_2$, s. nebenstehende Formel. Ist desmotrop mit Anthrachinon-monophenylhydrazon, S. 46.

10-Benzolazo-9-benzoyloxy-anthracen, 10-Benzolazo-anthranol-(9)-benzoat $C_{27}H_{18}O_2N_2 = C_6H_5\cdot N:N\cdot C_{14}H_8\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Umsetzung von 10-Benzolazo-anthranol-(9) (Anthrachinon-monophenylhydrazon, S. 46) mit Benzoylchlorid und verd. Natronlauge in Aceton (K. H. MEYER, ZAHN, *A.* **396**, 161). — Dunkelrote, metallglänzende Prismen (aus Benzin). F: 230—231°. Ziemlich leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwerer in Alkohol, Aceton und Eisessig, schwer in Äther und Benzin; die Lösungen sind je nach der Konzentration braunrot bis dunkelrot. — Wird durch alkoh. Kalilauge oder durch siedenden Eisessig in Anthrachinon-monophenylhydrazon und Benzoesäure, durch siedende alkoholische Salzsäure in Anthrachinon, Phenylhydrazin und Benzoesäure gespalten. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit dunkel braungrüner Farbe. Gibt in Chloroform-Lösung mit Bromwasserstoff, Zinntetrachlorid und Aluminiumchlorid dunkelgrüne Niederschläge, die durch Alkohol und Wasser zerlegt werden.

3. ***Azoderivate des 9-Oxy-phenanthrens*** $C_{14}H_{10}O = C_{14}H_9\cdot OH$.

10-Benzolazo-9-oxy-phenanthren, 10-Benzolazo-phenanthrol-(9) („Phenanthrenchinon-monophenylhydrazon") $C_{20}H_{14}ON_2$, s. nebenstehende Formel (*S. 174*). Zur Konstitution vgl. noch AUWERS, *A.* **378**, 211. — *B.* Aus Phenanthrenchinon und Phenylhydrazin-hydrochlorid in heißem Eisessig (AU., *A.* **378**, 214). — F: 164—165°.



10-Benzolazo-9-methoxy-phenanthren, 10-Benzolazo-phenanthrol-(9)-methyläther $C_{21}H_{16}ON_2 = C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_{14}H_8 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 10-Benzolazo-phenanthrol-(9) und Dimethylsulfat in Gegenwart von 30%iger Kalilauge (CHARRIER, FERRERI, *G.* **44** II, 248). — Rote Prismen (aus Alkohol). F: 88—89°. Ziemlich leicht löslich in heißem, sehr schwer in kaltem Alkohol, löslich in Äther, Chloroform und Benzol, schwer löslich in Ligroin. Löslich in konz. Mineralsäuren mit rubinroter Farbe. — Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure Anilin und eine Base, in der wahrscheinlich 10-Amino-9-methoxy-phenanthren vorliegt. Liefert beim Kochen mit verd. Säuren oder bei der Einw. von Chlorwasserstoff in Äther 10-Benzolazo-phenanthrol-(9). Einw. von konz. Salpetersäure in äther. Lösung: CH., F.

10-Benzolazo-9-äthoxy-phenanthren, 10-Benzolazo-phenanthrol-(9)-äthyläther $C_{22}H_{18}ON_2 = C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_{14}H_8 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 10-Benzolazo-phenanthrol-(9) und Diäthylsulfat in Gegenwart von siedender 50%iger Kalilauge (CHARRIER, FERRERI, *G.* **44** II, 251). — Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 136°. Leicht löslich in Äther, Chloroform und Benzol, schwer in Alkohol, sehr schwer in Ligroin. Löslich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe. — Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure Anilin und eine Base, in der anscheinend 10-Amino-9-äthoxy-phenanthren vorliegt. Liefert beim Kochen mit verd. Säuren oder bei der Einw. von Chlorwasserstoff in äther. Lösung 10-Benzolazo-phenanthrol-(9). Gibt bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,48) in Äther neben anderen Produkten x-Nitro-[10-benzolazo-phenanthrol-(9)] (S. 272).

10-Benzolazo-9-acetoxy-phenanthren, 10-Benzolazo-phenanthrol-(9)-acetat $C_{22}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_{14}H_8 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 10-Benzolazo-phenanthrol-(9) durch Acetylierung in Pyridin-Lösung (AUWERS, *A.* **378**, 217). Aus Phenanthrenchinon und schwefelsaurem α-Acetyl-phenylhydrazin in warmer essigsaurer Lösung (AU.). Rote Blättchen mit grünlichgelbem Oberflächenglanz (aus Ligroin). F: ca. 140°. Leicht löslich in Benzol, schwerer in Eisessig und Essigester, schwer in Ligroin. — Geht beim Umkrystallisieren aus Alkohol oder Eisessig in 10-Benzolazo-phenanthrol-(9) über.

10-Benzolazo-9-benzoyloxy-phenanthren, 10-Benzolazo-phenanthrol-(9)-benzoat $C_{27}H_{18}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_{14}H_8 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 10-Benzolazo-phenanthrol-(9) und Benzoylchlorid in Pyridin bei 40° (AUWERS, *A.* **378**, 214). Aus Phenanthrenchinon und α-Benzoyl-phenylhydrazin in heißer wäßrig-alkoholischer Schwefelsäure (AU., *A.* **378**, 215). — Rote Blättchen (aus Eisessig). F: 193—194°. Schwer löslich in Äther, Alkohol, Eisessig und Ligroin, leicht in Benzol, Chloroform und Aceton. — Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig in kaltem Essigester 10-Benzamino-phenanthrol-(9), Anilin und wenig Benzanilid. Wird durch alkoh. Alkalien in der Kälte, durch verd. Essigsäure bei Siedetemperatur zu 10-Benzolazo-phenanthrol-(9) verseift.

Toluol-⟨2 azo 10⟩-[9-oxy-phenanthren], 10-o-Toluolazo-phenanthrol-(9) $C_{21}H_{16}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_{14}H_8 \cdot OH$. *B.* Aus Phenanthrenchinon und o-Tolylhydrazinhydrochlorid in siedendem Eisessig (CHARRIER, FERRERI, *G.* **44** II, 254). — Orangerote, goldglänzende Blättchen (aus Eisessig). F: 222—223°. Sehr schwer löslich oder unlöslich in organischen Lösungsmitteln. Löslich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe.

Äthyläther $C_{23}H_{20}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_{14}H_8 \cdot O \cdot C_2H_5$. Granatrote Nadeln (aus Alkohol). F: 109° (CHARRIER, FERRERI, *G.* **44** II, 254). Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Äther, Benzol, Chloroform und Eisessig. Löslich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe.

Toluol-⟨4 azo 10⟩-[9-oxy-phenanthren], 10-p-Toluolazo-phenanthrol-(9) $C_{21}H_{16}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_{14}H_8 \cdot OH$. *B.* Aus Phenanthrenchinon und p-Tolylhydrazinhydrochlorid in siedendem Eisessig (CHARRIER, FERRERI, *G.* **44** II, 255). — Rote Nadeln (aus Eisessig). F: 169°. Ziemlich leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform und Eisessig. Löslich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe.

Methyläther $C_{22}H_{18}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_{14}H_8 \cdot O \cdot CH_3$. Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 117° (CHARRIER, FERRERI, *G.* **44** II, 255). Leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform und Eisessig, schwerer in Alkohol und Ligroin. Löslich in konz. Säuren mit roter Farbe.

Äthyläther $C_{23}H_{20}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_{14}H_8 \cdot O \cdot C_2H_5$. Rote Blättchen (aus Alkohol). F: 158° (CHARRIER, FERRERI, *G.* **44** II, 255). Schwer löslich in kaltem Alkohol und in Ligroin, leicht in Äther, Benzol, Chloroform und Eisessig.

Anisol-⟨2 azo 10⟩-[9-oxy-phenanthren], Anisol-⟨2 azo 10⟩-phenanthrol-(9) $C_{21}H_{16}O_2N_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_{14}H_8 \cdot OH$. *B.* Aus Phenanthrenchinon und 2-Methoxyphenylhydrazin-hydrochlorid in siedendem Eisessig (CHARRIER, FERRERI, *G.* **44** II, 256). — Rote, goldglänzende Blättchen (aus Eisessig). F: 248—249°. Sehr schwer löslich in Alkohol, löslich in Eisessig und in heißem Benzol. Löslich in konz. Schwefelsäure mit rotvioletter Farbe. Unlöslich in Alkalien und in verd. Säuren.

Äthyläther $C_{23}H_{20}O_2N_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_{14}H_8 \cdot O \cdot C_2H_5$. Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 140—141° (CHARRIER, FERRERI, *G.* **44** II, 256). Leicht löslich in Äther, Chloroform, Benzol und Eisessig, schwer in kaltem Alkohol. Löslich in konz. Schwefelsäure mit rotvioletter Farbe. — Wird beim Erwärmen mit verd. Säuren leicht verseift.

10-Benzolazo-3(oder 6)-brom-9-oxy-phenanthren, 10-Benzolazo-3(oder 6)-brom-phenanthrol-(9) („3-Brom-phenanthrenchinon-monophenylhydrazon") $C_{20}H_{13}ON_2Br = \begin{array}{l} C_6H_3Br \cdot C \cdot N:N \cdot C_6H_5 \\ C_6H_4 — \overset{\parallel}{C} \cdot OH \end{array}$ oder $\begin{array}{l} C_6H_4 — C \cdot N:N \cdot C_6H_5 \\ C_6H_3Br \cdot \overset{\parallel}{C} \cdot OH \end{array}$. *B.* Aus 3-Brom-phenanthrenchinon und salzsaurem Phenylhydrazin in siedendem Alkohol (J. SCHMIDT, LUMPP, *B.* **43**, 432). — Rot. F: 177°. Schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln.

x-Nitro-[10-benzolazo-phenanthrol-(9)] $C_{20}H_{13}O_3N_3 = O_2N \cdot C_{12}H_7 < \begin{array}{l} C \cdot N:N \cdot C_6H_5 \\ \overset{\parallel}{C} \cdot OH \end{array}$ oder $C_{12}H_8 < \begin{array}{l} C \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot NO_2 \\ \overset{\parallel}{C} \cdot OH \end{array}$. *B.* Neben anderen Produkten bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,48) auf 10-Benzolazo-phenanthrol-(9)-äthyläther in Äther (CHARRIER, FERRERI, *G.* **44** II, 252). — Hellrote Nadeln (aus Toluol). F: 249—250° (Zers.). Unlöslich in Alkohol und Äther.

2. Azoderivate des 9(oder 10)-Oxy-1-methyl-7-isopropyl-phenanthrens (Oxyretens) $C_{18}H_{18}O$, s. nebenstehende Formel.

[Strukturformel: OH, CH_3, $(CH_3)_2CH \cdot$]

Benzolazo-x.x.x-tribrom-oxy-reten („Tribromretenchinon-monophenylhydrazon") $C_{24}H_{19}ON_2Br_3 = C_{16}H_{13}Br_3 < \begin{array}{l} C \cdot N:N \cdot C_6H_5 \\ \overset{\parallel}{C} \cdot OH \end{array}$. *B.* Aus Tribromretenchinon (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 430) und Phenylhydrazin in Äther (HEIDUSCHKA, SCHELLER, *Ar.* **248**, 94). — Hellrote Nadeln (aus Schwefelkohlenstoff). F: 245°. Leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Alkohol und Äther.

[4-Nitro-benzolazo]-x.x.x-tribrom-oxy-reten („Tribromretenchinon-mono-4-nitro-phenylhydrazon") $C_{24}H_{18}O_3N_3Br_3 = C_{16}H_{13}Br_3 < \begin{array}{l} C \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot NO_2 \\ \overset{\parallel}{C} \cdot OH \end{array}$. *B.* Aus Tribromretenchinon und 4-Nitro-phenylhydrazin in siedendem absolutem Alkohol (H., SCH., *Ar.* **248**, 96). — Hellrote Nadeln (aus Schwefelkohlenstoff). Schmilzt unter Zersetzung oberhalb 350°. Schwer löslich in Benzol, unlöslich in Alkohol, Äther und Aceton.

α-Naphthalinazo-x.x.x-tribrom-oxy-reten („Tribromretenchinon-mono-α-naphthylhydrazon") $C_{28}H_{21}ON_2Br_3 = C_{16}H_{13}Br_3 < \begin{array}{l} C \cdot N:N \cdot C_{10}H_7 \\ \overset{\parallel}{C} \cdot OH \end{array}$. *B.* analog der vorangehenden Verbindung. — Carminrote Nadeln (aus Benzol). Schmilzt oberhalb 300° (H., SCH., *Ar.* **248**, 96). Leicht löslich in Schwefelkohlenstoff und Benzol, schwer in Alkohol, Äther und Aceton.

β-Naphthalinazo-x.x.x-tribrom-oxy-reten („Tribromretenchinon-mono-β-naphthylhydrazon") $C_{28}H_{21}ON_2Br_3 = C_{16}H_{13}Br_3 < \begin{array}{l} C \cdot N:N \cdot C_{10}H_7 \\ \overset{\parallel}{C} \cdot OH \end{array}$. *B.* analog den vorangehenden Verbindungen. — Rötliche Nadeln (aus Benzol). Schmilzt unter Zersetzung oberhalb 300° (H., SCH., *Ar.* **248**, 97). Leicht löslich in Schwefelkohlenstoff und Benzol, schwer in Alkohol, Äther und Aceton.

3. Azoderivat des 9-Oxy-1.2.4.5.7.8-hexamethyl-phenanthrens $C_{20}H_{22}O$, s. nebenstehende Formel.

[Strukturformel: OH, CH_3, CH_3, $CH_3 \cdot$, $\cdot CH_3$, CH_3, CH_3]

10-Benzolazo-9-oxy-1.2.4.5.7.8-hexamethyl-phenanthren („1.2.4.5.7.8-Hexamethyl-phenanthrenchinon-monophenylhydrazon") $C_{26}H_{28}ON_2 = \begin{array}{l} (CH_3)_3C_6H \cdot C \cdot OH \\ (CH_3)_3C_6H \cdot \overset{\parallel}{C} \cdot N:N \cdot C_6H_5 \end{array}$. *B.* Aus 1.2.4.5.7.8-Hexamethyl-phenanthrenchinon und 1,2 Mol Phenylhydrazin in Eisessig oder Alkohol (LIEBERMANN, KARDOS, *B.* **46**, 204). — Existiert in 2 Modifikationen. Man erhält durch Krystallisation aus Alkohol oder Eisessig als schwerer löslichen Anteil rote Nadeln, als leichter löslichen Anteil geringere Mengen gelber Nadeln. Die roten Nadeln schmelzen bei 187°, die gelben bei ca. 143°. Beide Formen sind unlöslich in Alkalien.

2. Azoderivate der Dioxy-Verbindungen.

a) Azoderivate der Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-6}O_2$.

1. Azoderivate der Dioxy-Verbindungen $C_6H_6O_2$.

1. ***Azoderivate des 1.2-Dioxy-benzols (Brenzcatechins)*** $C_6H_6O_2 = C_6H_4(OH)_2$.

[Naphthol-(2)]-⟨1 azo 3⟩-[4.5-dinitro-brenzcatechin-1-methyläther], 3-[β-Oxy-α-naphthalinazo]-4.5-dinitro-guajacol $C_{17}H_{12}O_7N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem 4.5-Dinitro-3-amino-veratrol und β-Naphthol in alkal. Lösung (GIBSON, SIMONSEN, RAU, *Soc.* **111**, 82). — Goldglänzende, purpurfarbene Blättchen (aus Pyridin). Zersetzt sich bei 222°. Löslich in verd. Alkalien und in konz. Schwefelsäure mit purpurroter Farbe. — Natriumsalz. Indigoblau. Schwer löslich.

4-Benzolazo-brenzcatechin, 3.4-Dioxy-azobenzol $C_{12}H_{10}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 176)*. Absorptionsspektrum in alkoh. Kalilauge im sichtbaren Gebiet: GHOSH, WATSON, *Soc.* **111**, 817.

4-Benzolazo-brenzcatechin-2-methyläther, 5-Benzolazo-guajacol, 4-Oxy-3-methoxy-azobenzol $C_{13}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5\cdot N:N\cdot C_6H_3(OH)\cdot O\cdot CH_3$ *(S. 177)*. F: 71° (JONA, POZZI, *G.* **41** I, 734).

3.4.3′.4′-Tetramethoxy-azobenzol, 4.4′-Azoveratrol $C_{16}H_{18}O_4N_2 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot N:N\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Reduktion von 4-Nitro-veratrol mit Zinkstaub in heißer alkoholischer Kalilauge (KAUFFMANN, KUGEL, *B.* **44**, 2389; vgl. G. M. ROBINSON, R. ROBINSON, *Soc.* **107**, 1756). Bei der Destillation von 4.4′-Azoxyveratrol mit Eisenfeile (G. M. R., *Soc.* **111**, 115). — Orangefarbene Krystalle (aus Essigsäure). F: 186° (R.). Leicht löslich in heißem Alkohol, Chloroform und Benzol, schwer in Äther und Ligroin (K., K.). — Liefert in Eisessig beim Nitrieren mit Salpetersäure (D: 1,42) 6.6′-Dinitro-3.4.3′.4′-tetramethoxy-azobenzol, mit Salpetersäure (D: 1,52) N.6.6′-Trinitro-3.4.3′.4′-tetramethoxy-hydrazobenzol (?) (S. 197) (R., R.).

6.6′-Dinitro-3.4.3′.4′-tetramethoxy-azobenzol, 4.4′-Azo-[5-nitro-veratrol] $C_{16}H_{16}O_8N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Nitrieren von 4.4′-Azoveratrol in Eisessig mit Salpetersäure (D: 1,42) (G. M. ROBINSON, R. ROBINSON, *Soc.* **107**, 1756). Aus 4.5.4′.5′-Tetramethoxy-azobenzol-dicarbonsäure-(2.2′) beim Verreiben mit Salpetersäure (D: 1,45) (R., R.). Beim Behandeln von 6.6′-Dinitro-3.4.3′.4′-tetramethoxy-azoxybenzol mit konz. Schwefelsäure (G. M. R., *Soc.* **111**, 116). — Rote oder orangefarbene Nadeln (aus Nitrobenzol). F: 315° (Zers.) (R., R.). — Beim Reduzieren mit Zinn, Zinnchlorür und konz. Salzsäure entsteht 4.5-Diamino-veratrol (R., R.).

2. ***Azoderivate des 1.3-Dioxy-benzols (Resorcins)*** $C_6H_6O_2 = C_6H_4(OH)_2$.

[1.3-Diäthoxy-benzol]-⟨2 azo 1⟩-naphthol-(2), Naphthol-(2)-⟨1 azo 2⟩-resorcindiäthyläther $C_{20}H_{20}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem 2-Amino-resorcindiäthyläther und β-Naphthol in Alkali (TURNER, *Soc.* **107**, 472). — Tiefrote Nadeln mit grünem Glanz (aus Eisessig). F: 104°.

4-Benzolazo-resorcin, 2.4-Dioxy-azobenzol, Sudan G $C_{12}H_{10}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 180)*. *B.* Aus N-Nitroso-N-phenyl-harnstoff und Resorcin in alkal. Lösung (HAAGER, *M.* **32**, 1101). — Absorptionsspektrum in alkoh. Kalilauge im sichtbaren Gebiet: GHOSH, WATSON, *Soc.* **111**, 817. — Wird nach dem Verfüttern an Kaninchen im Harn als „Benzolazoresorcin-glucuronsäure" (s. u.) ausgeschieden (SALANT, BENGIS, *J. biol. Chem.* **27**, 407).

„Benzolazoresorcin-glucuronsäure" $C_{18}H_{20}O_9N_2$. *B.* Findet sich im Harn von Kaninchen nach dem Verfüttern von 4-Benzolazo-resorcin (SALANT, BENGIS, *J. biol. Chem.* **27**, 407). — Gelbe bis hellbraune Prismen (aus verd. Alkohol). Färbt sich bei 130—140° rot; F: 189—190° (Zers.). — Wird beim Behandeln mit Zinnchlorür in Wasser oder Alkohol entfärbt. — Färbt Wolle gelb.

4-Benzolazo-resorcin-1-methyläther, 2-Oxy-4-methoxy-azobenzol $C_{13}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5\cdot N:N\cdot C_6H_3(OH)(O\cdot CH_3)$ *(S. 181)*. *B.* Aus 4-Benzolazo-resorcin und Dimethylsulfat in Kalilauge (HENRICH, BIRKNER, *B.* **46**, 3381).

[2.4-Dichlor-benzol]-⟨1 azo 4⟩-resorcindimethyläther, 2′.4′-Dichlor-2.4-dimethoxy-azobenzol $C_{14}H_{12}O_2N_2Cl_2 = C_6H_3Cl_2\cdot N:N\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Resorcindimethyläther und 2.4-Dichlor-benzoldiazoniumsulfat in Eisessig (K. H. Meyer, Irschick, Schlösser, *B.* **47**, 1749). — Hellorangegelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 126°. Unlöslich in Alkalien.

[2.4.6-Tribrom-benzol]-⟨1 azo 4⟩-resorcindimethyläther, 2′.4′.6′-Tribrom-2.4-dimethoxy-azobenzol $C_{14}H_{11}O_2N_2Br_3 = C_6H_2Br_3\cdot N:N\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Resorcindimethyläther und 2.4.6-Tribrom-benzoldiazoniumsulfat in Essigsäure (K. H. Meyer, Irschick, Schlösser, *B.* **47**, 1750). — Rote Krystalle (aus Essigester). F: 147°.

[3-Nitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-resorcindimethyläther, 3′-Nitro-2.4-dimethoxy-azobenzol $C_{14}H_{13}O_4N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 3-Nitro-benzoldiazoniumsulfat und Resorcindimethyläther in Eisessig (K. H. Meyer, Irschick, Schlösser, *B.* **47**, 1748). — Orangerote Nädelchen. F: 188,5° (Zers.).

[4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-resorcindimethyläther, 4′-Nitro-2.4-dimethoxy-azobenzol $C_{14}H_{13}O_4N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Resorcindimethyläther und 4-Nitro-1-diazo-benzol in Eisessig (K. H. Meyer, Lenhardt, *A.* **398**, 77). Aus [4-Nitrobenzol]-⟨1 azo 4⟩-resorcin und Dimethylsulfat in methylalkoholischer Natronlauge (M., L.). — Rote, schwach bläulich glänzende Nadeln (aus Alkohol). F: 152°. Leicht löslich in Eisessig, Aceton und Benzol, ziemlich schwer in Alkohol, Äther und Benzin.

4-Benzolazo-resorcin-1-äthyläther, 2-Oxy-4-äthoxy-azobenzol $C_{14}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5\cdot N:N\cdot C_6H_3(OH)\cdot O\cdot C_2H_5$ *(S. 181)*. Zur Bildung durch Kochen des Kaliumsalzes des 4-Benzolazo-resorcins mit Äthyljodid und alkoh. Kalilauge nach Will, Pukall (*B.* **20**, 1123) vgl. Henrich, Birkner, *B.* **46**, 3381.

[2.4-Dinitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-resorcindiäthyläther, 2′.4′-Dinitro-2.4-diäthoxy-azobenzol $C_{16}H_{16}O_6N_4 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot N:N\cdot C_6H_3(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus 2.4-Dinitro-benzoldiazoniumsulfat und Resorcindiäthyläther in Eisessig (K. H. Meyer, Irschick, Schlösser, *B.* **47**, 1748). — Tiefrote Krystalle (aus Essigester). F: 172°. Leicht löslich in Aceton, Benzol und Essigester.

4-Benzolazo-resorcin-3-benzoat, 4-Oxy-2-benzoyloxy-azobenzol $C_{19}H_{14}O_3N_2 = C_6H_5\cdot N:N\cdot C_6H_3(OH)\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Resorcinmonobenzoat und Benzoldiazoniumchlorid in wäßrig-alkoholischer Sodalösung (Kauffmann, Kugel, *B.* **44**, 2387). — Gelbe Krystalle. F: 180°. Leicht löslich in Aceton und heißem Alkohol, schwer in Benzol, Ligroin, Äther und Chloroform, sehr schwer in kaltem Alkohol.

4-p-Toluolazo-resorcin, 2′.4′-Dioxy-4-methyl-azobenzol $C_{13}H_{12}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 182)*. *B.* Aus N-Nitroso-N-p-tolyl-harnstoff und Resorcin in Natronlauge (Haager, *M.* **32**, 1101). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 183—184°.

$CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_3(OH)\cdot OH$

[5-Nitro-phenol]-⟨2 azo 4⟩-resorcin, 4′-Nitro-2.4.2′-trioxy-azobenzol $C_{12}H_9O_5N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man diazotiert 2.4-Dinitro-anilin, behandelt die entstandene Diazoverbindung mit Sodalösung und setzt das so gewonnene 5-Nitro-2-diazo-phenol mit Resorcin in alkal. Lösung um (Morgan, Evens, *Soc.* **115**, 1137). — Rotbraune Nadeln (aus Eisessig). F: 225° (Zers.). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rot.

$O_2N\cdot C_6H_3(OH)\cdot N:N\cdot C_6H_3(OH)\cdot OH$

[6-Nitro-phenol]-⟨3 azo 4⟩-resorcin, 4′-Nitro-2.4.3′-trioxy-azobenzol $C_{12}H_9O_5N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem 6-Nitro-3-amino-phenol und Resorcin in alkal. Lösung (Morgan, Porter, *Soc.* **107**, 658). — Dunkelrote Krystalle (aus Alkohol). F: 196°. — Mit orangeroter Farbe löslich in konz. Schwefelsäure.

$O_2N\cdot C_6H_3(OH)\cdot N:N\cdot C_6H_3(OH)\cdot OH$

Diphenyläther-⟨4 azo 4⟩-resorcin, 2.4-Dioxy-4′-phenoxy-azobenzol $C_{18}H_{14}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem 4-Amino-diphenyläther und Resorcin (Mailhe, *C. r.* **154**, 1242; *Bl.* [4] **11**, 1015). — Dunkelrote Nadeln. F: 75°.

$C_6H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_3(OH)\cdot OH$

[3-Nitro-phenol]-⟨4 azo 4⟩-resorcin, 2′-Nitro-2.4.4′-trioxy-azobenzol $C_{12}H_9O_5N_3 = HO\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot N:N\cdot C_6H_3(OH)_2$. *B.* Aus 2-Nitro-4-oxy-benzoldiazoniumchlorid oder 3-Nitro-4-diazo-phenol und Resorcin in alkal. Lösung (Morgan, Porter, *Soc.* **107**, 654). — Braunrote Krystalle (aus Alkohol). F: 212° (Zers.). — Mit braunroter Farbe löslich in konz. Schwefelsäure.

[4-Nitro-naphthol-(2)]-⟨1 azo 4⟩-resorcin, Resorcin-⟨4 azo 1⟩-[4-nitro-naphthol-(2)] $C_{16}H_{11}O_5N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Nitro-1-diazo-naphthol-(2) und Resorcin in Eisessig, der wenig konz. Salzsäure enthält (Morgan, Evens, *Soc.* **115**, 1131). — Rotschwarze Krystalle (aus Eisessig).

$O_2N\cdot C_{10}H_5(OH)\cdot N:N\cdot C_6H_3(OH)\cdot OH$

F: 254—256°. Schwer löslich in Wasser. Löslich in Alkalien mit indigoblauer, in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe. — Färberische Eigenschaften: M., E.

Resorcin-⟨4 azo 4⟩-resorcindimethyläther, 2.4-Dioxy-2'.4'-dimethoxy-azobenzol $C_{14}H_{14}O_4N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem 4-Amino-resorcindimethyläther und Resorcin in Sodalösung (KAUFFMANN, KUGEL, *B.* **44**, 2387). — Fast schwarze, grünlich glänzende Krystalle (aus Toluol). F: 186°. Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, schwer in Benzol, Toluol, Alkohol, Ligroin und Tetrachlorkohlenstoff. Löst sich in Natronlauge und Sodalösung mit orangegelber, in konz. Salzsäure mit dunkelroter, in konz. Schwefelsäure mit dunkelblauer Farbe.

OH O·CH₃
HO·⟨ ⟩·N:N·⟨ ⟩·O·CH₃

2.4.2'.4'-Tetramethoxy-azobenzol $C_{16}H_{18}O_4N_2 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot N{:}N\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Resorcin-⟨4azo4⟩-resorcindimethyläther beim Behandeln mit Dimethylsulfat und Natronlauge (KAUFFMANN, KUGEL, *B.* **44**, 2388). — Rote Krystalle (aus Alkohol). F: 181°. Leicht löslich in Chloroform und heißem Tetrachlorkohlenstoff, schwer in Alkohol, Äther, Ligroin und Benzol.

[Naphthol-(2)]-⟨1 azo 4⟩-[2-nitroso-6-nitro-resorcin] [2-Nitroso-6-nitro-resorcin]-⟨4 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{16}H_{10}O_6N_4$, s. nebenstehende Formel. Ist desmotrop mit [6-Nitro-3-oxy-benzochinon-(1.2)-oxim-(2)]-⟨4azo1⟩-[naphthol-(2)] (S. 285).

OH OH NO
·N:N· ·OH
NO₂

[Naphthol-(2)]-⟨1azo4⟩-[2.6-dinitro-resorcin-1-methyläther], [2.6-Dinitro-resorcin-1-methyläther]-⟨4 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{17}H_{12}O_7N_4$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. REVERDIN, MELDOLA, *J. pr.* [2] **88**, 796; *Bl.* [4] **13**, 989; *C.* **1914** I, 460; M., R., *Soc.* **103**, 1485. — *B.* Aus 2.6-Dinitro-4-diazo-resorcin-1-methyläther (Syst. No. 2199) und β-Naphthol in alkal. Lösung (M., R., *Soc.* **97**, 1207). — Rote Nadeln mit metallischem Glanz (aus Eisessig). F: 236°. Sehr schwer löslich in siedendem Alkohol. Löslich in verd. Natronlauge mit roter Farbe. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist violett.

OH HO NO₂
·N:N· ·O·CH₃
NO₂

[Naphthol-(2)]-⟨1azo4⟩-[3-rhodan-phenol], [3-Rhodan-phenol]-⟨4azo1⟩-naphthol-(2) $C_{17}H_{11}O_2N_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem 4-Amino-3-rhodan-phenol und β-Naphthol in alkal. Lösung (FICHTER, BECK, *B.* **44**, 3642). — Rote Nadeln (aus Eisessig). F: 130°. Löslich in Alkohol mit roter, in konz. Salzsäure mit violettroter Farbe.

OH S·CN
·N:N· ·OH

2.4-Bis-[α-naphthalinazo]-resorcin $C_{26}H_{18}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1 Mol Resorcin beim Behandeln mit 2 Mol diazotiertem α-Naphthylamin in Natriumacetat-Lösung (ORNDORFF, RAY, *Am.* **44**, 38). — Hellbraune Nadeln (aus Benzol). F: 242° (unkorr.). Mit roter Farbe löslich in Sodalösung.

OH
·N:N·C₁₀H₇
·OH
N:N·C₁₀H₇

Diacetat $C_{30}H_{22}O_4N_4 = (C_{10}H_7\cdot N{:}N)_2C_6H_2(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von 2.4-Bis-[α-naphthalinazo]-resorcin mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (ORNDORFF, RAY, *Am.* **44**, 39). — Gelbe Nadeln (aus Chloroform und Alkohol). F: 242° (unkorr.). Mit roter Farbe löslich in Sodalösung.

4.6-Bis-benzolazo-resorcin $C_{18}H_{14}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel *(S. 186)*. Beim Behandeln mit Benzoldiazoniumchlorid in Natronlauge entsteht 2.4.6-Tris-benzolazo-resorcin (ORNDORFF, RAY, *B.* **40**, 3212; *Am.* **44**, 18). Verhalten gegen NaHSO₃-Lösung: WOROSHZOW, Ж. **47**, 1736; *C.* **1916** II, 261; *A. ch.* [9] **7**, 111.

OH
C₆H₅·N:N·
·OH
N:N·C₆H₅

Diacetat $C_{22}H_{18}O_4N_4 = (C_6H_5\cdot N{:}N)_2C_6H_2(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$ *(S. 186)*. Monoklin(?) (ORNDORFF, RAY, *Am.* **44**, 17). Löslich in Alkohol, Äther, Essigester, Benzol und Eisessig.

4.6-Bis-o-toluolazo-resorcin $C_{20}H_{18}O_2N_4$, Formel I *(S. 186)*. Braune Krystalle aus Chloroform und Alkohol). F: 197° (unkorr.) (ORNDORFF, RAY, *Am.* **44**, 33).

I. OH; CH₃·C₆H₄·N:N·; ·OH; N:N·C₆H₄·CH₃

II. OH; C₁₀H₇·N:N·; ·N:N·C₁₀H₇; ·OH; N:N·C₁₀H₇

2.4.6-Tris-[α-naphthalinazo]-resorcin $C_{36}H_{24}O_2N_6$, Formel II. *B.* Aus 1 Mol Resorcin beim Behandeln mit 3 Mol diazotiertem α-Naphthylamin in Natronlauge (ORNDORFF, RAY,

Am. **44**, 36). — Grünglänzende Nadeln (aus Benzol). F: 253°. Löslich in Chloroform, Benzol und Anilin, sehr schwer löslich in Aceton, Eisessig und Essigester, unlöslich in Alkohol und Äther. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit rotvioletter Farbe.

Diacetat $C_{40}H_{28}O_4N_6 = (C_{10}H_7 \cdot N:N)_3C_6H(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von 2.4.6-Tris-[α-naphthalinazo]-resorcin mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (ORNDORFF, RAY, *Am.* **44**, 37). — Gelbe Prismen und Nadeln (aus Essigester und Alkohol), die sich beim Kochen mit Äther in rote Tafeln umwandeln. Krystalloptisches Verhalten der beiden Modifikationen: O., R. F: 228° (unkorr.).

3. ***Azoderivate des 1.4-Dioxy-benzols (Hydrochinons)*** $C_6H_6O_2 = C_6H_4(OH)_2$.

Benzolazohydrochinon, 2.5-Dioxy-azobenzol $C_{12}H_{10}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 189)*. Absorptionsspektrum der Lösung in alkoh. Kalilauge im sichtbaren Gebiet: GHOSH, WATSON, *Soc.* **111**, 817.

OH
$C_6H_5 \cdot N:N \cdot$ ⟨ring⟩
OH

2.5.2'.5'-Tetramethoxy-azobenzol, $C_{16}H_{18}O_4N_2 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot N:N \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$ *(S. 190)*. Dunkelrote Krystalle (aus Alkohol). F: 142° (KAUFFMANN, KUGEL, *B.* **44**, 2389).

2. Azoderivate des 3.5-Dioxy-toluols $C_7H_8O_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(OH)_2$.

[4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 2(?)⟩-[5-oxy-3-methoxy-toluol], [4-Nitro-benzolazo]-orcin-monomethyläther, 4'-Nitro-4-oxy-6-methoxy-2-methyl-azobenzol(?) $C_{14}H_{13}O_4N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Orcinmonomethyläther und diazotiertem 4-Nitro-anilin in essigsaurer Natriumacetat-Lösung (v. AUWERS, BORSCHE, *B.* **48**, 1728). — Dunkelrote, bläulich glänzende Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). F: 225—226°. Leicht löslich in Benzol, heißem Alkohol und heißem Eisessig, sonst ziemlich schwer löslich.

CH_3
$O_2N \cdot$ ⟨ring⟩ $\cdot N:N \cdot$ ⟨ring⟩ $\cdot OH$ (?)
$O \cdot CH_3$

[4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 2(?)⟩-[3.5-dimethoxy-toluol], [4-Nitro-benzolazo]-orcin-dimethyläther, 4'-Nitro-4.6-dimethoxy-2-methyl-azobenzol(?) $C_{15}H_{15}O_4N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_2(CH_3)(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Orcindimethyläther und diazotiertem 4-Nitro-anilin in essigsaurer Natriumacetat-Lösung (v. AUWERS, BORSCHE, *B.* **48**, 1728). — Rotbraune Nadeln (aus Alkohol). F: 100—101°. Leicht löslich in Benzol und heißem Eisessig, sonst schwer löslich.

b) Azoderivate der Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-12}O_2$.

Azoderivate der Dioxy-Verbindungen $C_{10}H_8O_2$.

1. ***Azoderivat des 1.3-Dioxy-naphthalins*** $C_{10}H_8O_2 = C_{10}H_6(OH)_2$.

Phenol-⟨4 azo 4⟩-[1.3-dioxy-naphthalin] $C_{16}H_{12}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1.3-Dioxy-naphthalin und 4-Oxy-benzol-diazoniumchlorid in alkal. Lösung (GHOSH, WATSON, *Soc.* **111**, 824). — Aus alkoh. Lösung mit Wasser gefällt. Schmilzt nicht bis 300°. Absorptionsspektrum der Lösung in alkoh. Kalilauge im sichtbaren Gebiet: GH., W., *Soc.* **111**, 819.

$N:N \cdot C_6H_4 \cdot OH$
⟨Naphthalinring⟩ $\cdot OH$
OH

2. ***Azoderivat des 1.2(oder 1.3)-Dioxy-naphthalins*** $C_{10}H_8O_2 = C_{10}H_6(OH)_2$.

[Naphthyl-(2)]-[4-(4-nitro-benzolazo)-1-oxy-naphthyl-(2 oder 3)]-sulfoxyd(?) $C_{26}H_{17}O_4N_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Eine Verbindung, der diese Konstitution zugeschrieben wird, entsteht aus „Iso-α-naphthalinsulfoxyd-α-naphthochinon" (Ergw. Bd. VI, S. 557) und 4-Nitro-phenylhydrazin in warmer Essigsäure (HINSBERG, *B.* **52**, 31). — Rotes Pulver (aus Essigsäure). Leicht löslich in Eisessig und Aceton. Löslich in methylalkoholischer Natronlauge mit grünblauer Farbe, die bei Zusatz von Wasser in Violettblau übergeht.

$N:N \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$
⟨Naphthalinring⟩ $-SO \cdot C_{10}H_7$ (?)
OH

3. ***Azoderivate des 1.5-Dioxy-naphthalins*** $C_{10}H_8O_2 = C_{10}H_6(OH)_2$.

Phenol-⟨2 azo 2⟩-[1.5-dioxy-naphthalin] $C_{16}H_{12}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1.5-Dioxy-naphthalin beim Behandeln mit diazotiertem 2-Amino-phenol in schwach alkal. Lösung (O. FISCHER, BAUER, *J. pr.* [2] **95**, 264). — Schwarzrotes, grünschimmerndes Krystallpulver (aus Essigsäure). Löslich in Essigsäure mit hellroter, in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe. — Liefert bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure 2-Amino-1.5-dioxy-naphthalin.

OH · N:N · OH · OH

4-Benzolazo-1.5-dioxy-naphthalin $C_{16}H_{12}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1.5-Dioxy-naphthalin und Benzoldiazoniumchlorid in alkal. oder saurer Lösung (O. FISCHER, BAUER, *J. pr.* [2] **94**, 22). — Rote Nadeln (aus Essigsäure). F: 210° (Zers.) (F., B.). Leicht löslich in Pyridin und Eisessig, löslich in Alkohol; die Lösung in Alkohol ist blutrot und wird auf Zusatz von konz. Salzsäure erst violett, dann blaugrün; die Lösung in Alkalien ist purpurrot; die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blaugrün und wird auf Zusatz von Wasser erst violett, dann rot (F., B.). Absorptionsspektrum der Lösung in alkoh. Kalilauge im sichtbaren Gebiet: GHOSH, WATSON, *Soc.* **111**, 819. — Liefert bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure 4-Amino-1.5-dioxy-naphthalin (F., B., *J. pr.* [2] **95**, 263).

OH · OH N:N·C_6H_5

[4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-1.5-dioxy-naphthalin $C_{16}H_{11}O_4N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_{10}H_5(OH)_2$. *B.* Aus 1.5-Dioxy-naphthalin und 4-Nitro-benzoldiazoniumchlorid in Pyridin + verd. Natronlauge (O. FISCHER, BAUER, *J. pr.* [2] **94**, 22). — Rote, grünglänzende Krystalle (aus verd. Pyridin). F: 250° (Zers.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist hellgrün und wird beim Verdünnen braunrot.

4-Benzolazo-1-oxy-5-methoxy-naphthalin $C_{17}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_{10}H_5(OH)(O \cdot CH_3)$. *B.* Aus 1-Oxy-5-methoxy-naphthalin und Benzoldiazoniumchlorid in verd. Natronlauge (O. FISCHER, BAUER, *J. pr.* [2] **94**, 20). — Rote, grünschimmernde Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 155° (Zers.). Löst sich in Alkohol mit gelbroter, in verd. Natronlauge mit lachsroter, in konz. Schwefelsäure mit stahlblauer Farbe.

4-Benzolazo-5-methoxy-1-acetoxy-naphthalin $C_{19}H_{16}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_{10}H_5(O \cdot CH_3)(O \cdot CO \cdot CH_3)$. *B.* Beim Kochen von 4-Benzolazo-1-oxy-5-methoxy-naphthalin mit Acetanhydrid (O. FISCHER, BAUER, *J. pr.* [2] **94**, 20). — Gelbbraune Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 123°.

Phenol-⟨4 azo 4⟩-[1.5-dioxy-naphthalin] $C_{16}H_{12}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1.5-Dioxy-naphthalin und 4-Oxy-benzoldiazoniumchlorid in wäßrig-alkoholischer Natriumacetat-Lösung (GHOSH, WATSON, *Soc.* **111**, 823). — Amorph (aus Benzol + Alkohol). F: 213° bis 215°. Absorptionsspektrum der Lösung in alkoh. Kalilauge im sichtbaren Gebiet: GHOSH, WATSON, *Soc.* **111**, 819. — Färbt mit Alaun oder Chrom gebeizte Wolle rötlichviolett.

OH · OH N:N·⟨ ⟩·OH

2.4-Bis-benzolazo-1-oxy-5-methoxy-naphthalin $C_{23}H_{18}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1-Oxy-5-methoxy-naphthalin und 2 Mol Benzoldiazoniumchlorid in stark alkalischer Lösung (O. FISCHER, BAUER, *J. pr.* [2] **94**, 20). — Broncefarbene Nadeln (aus wäßr. Pyridin). F: 204° (Zers.). Löslich in Alkohol mit tiefroter, in konz. Schwefelsäure mit hellgrüner Farbe; unlöslich in Alkalien.

OH · N:N·C_6H_5 · $CH_3 \cdot O$ N:N·C_6H_5

4.x-Bis-benzolazo-1.5-dioxy-naphthalin $C_{22}H_{16}O_2N_4 = (C_6H_5 \cdot N:N)_2C_{10}H_4(OH)_2$. *B.* Aus 1.5-Dioxy-naphthalin und überschüssigem Benzoldiazoniumchlorid in stark alkalischer Lösung (O. FISCHER, BAUER, *J. pr.* [2] **94**, 23). — Goldgrünglänzende Nadeln (aus Pyridin). Schmilzt nicht bis 250°. Ziemlich leicht löslich in Pyridin mit tiefroter Farbe, schwer in Methanol, Alkohol, Ligroin und Benzol mit rotbrauner Farbe. Unlöslich in wäßr. Alkalien, leicht löslich in alkoh. Kalilauge mit tiefvioletter Farbe. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist grün und wird beim Verdünnen mit Wasser rot.

4. ***Azoderivate des 1.6-Dioxy-naphthalins*** $C_{10}H_8O_2 = C_{10}H_6(OH)_2$.

4-Benzolazo-1.6-dioxy-naphthalin $C_{16}H_{12}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1.6-Dioxy-naphthalin und Benzoldiazoniumchlorid in alkoh. Salzsäure (O. FISCHER, BAUER, *J. pr.* [2] **94**, 10). — Rote, bläulichschimmernde Nadeln (aus 80%igem Alkohol). F: ca. 230° (Zers.). Die braunrote Lösung in Alkohol wird auf Zusatz von Salzsäure blauviolett. Löslich in Alkalien mit roter, in konz. Schwefelsäure mit rotvioletter Farbe. — Liefert bei der

OH · HO · N:N·C_6H_5

Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure 4-Amino-1.6-dioxy-naphthalin. — **Hydrochlorid.** Kantharidenglänzende Nadeln (aus alkoh. Salzsäure). Wird von Wasser, Alkohol und Äther zerlegt.

4.x-Bis-benzolazo-1.6-dioxy-naphthalin $C_{22}H_{16}O_2N_4 = (C_6H_5\cdot N:N)_2C_{10}H_4(OH)_2$. *B.* Aus 1.6-Dioxy-naphthalin oder 4-Benzolazo-1.6-dioxy-naphthalin und 2 Mol bezw. 1 Mol Benzoldiazoniumchlorid in wäßr. Pyridin (O. FISCHER, BAUER, *J. pr.* [2] **94**, 11). — Grünglänzende Krystalle (aus Pyridin). Ziemlich schwer löslich in Alkohol mit tiefbraunroter Farbe, die auf Zusatz von Salzsäure in Grün übergeht. Ziemlich schwer löslich in kalten verdünnten Alkalien mit stumpfvioletter Farbe. Sehr schwer löslich in Ammoniak und Sodalösung. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist schmutzig blau.

4.x.x-Tris-benzolazo-1.6-dioxy-naphthalin $C_{28}H_{20}O_2N_6 = (C_6H_5\cdot N:N)_3C_{10}H_3(OH)_2$. *B.* Aus 1.6-Dioxy-naphthalin und 3 Mol Benzoldiazoniumchlorid in Pyridin + verd. Natronlauge (O. FISCHER, BAUER, *J. pr.* [2] **94**, 12). — Metallglänzende Nadeln oder Prismen (aus Essigester). Die Lösung in Essigester ist tiefrotbraun. Löslich in alkoh. Salzsäure mit schwach grünlichbrauner Farbe. Schwer löslich in kalten verdünnten Alkalien; die Lösungen sind im durchfallenden Licht violett, im auffallenden Licht grünlichblau. Unlöslich in Ammoniak und Sodalösung. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist im durchfallenden Licht blau, im auffallenden Licht rot.

5. ***Azoderivate des 2.7-Dioxy-naphthalins*** $C_{10}H_8O_2 = C_{10}H_6(OH)_2$.

1-Benzolazo-2-oxy-7-methoxy-naphthalin $C_{17}H_{14}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Oxy-7-methoxy-naphthalin und Benzoldiazoniumchlorid in alkal. Lösung (O. FISCHER, HAMMERSCHMIDT, *J. pr.* [2] **94**, 33). — Rote Nadeln (aus verd. Methanol). F: 121°. Unlöslich in Alkali; löslich in konz. Schwefelsäure mit violettroter Farbe.

N:N·C₆H₅ — CH₃·O· [Naphthalinring] ·OH

[4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 1⟩-2-oxy-7-methoxy-naphthalin $C_{17}H_{13}O_4N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_{10}H_5(OH)(O\cdot CH_3)$. *B.* Aus 2-Oxy-7-methoxy-naphthalin und 4-Nitro-benzoldiazoniumchlorid in alkal. Lösung (O. FISCHER, HAMMERSCHMIDT, *J. pr.* **94**, 34). — Rote Nadeln (aus wäßr. Pyridin). F: 238°. Unlöslich in Alkali; löslich in konz. Schwefelsäure mit tiefroter Farbe.

c) Azoderivate der Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-14}O_2$.

Azoderivate der Dioxy-Verbindungen $C_{12}H_{10}O_2$.

1. ***Azoderivate des 2.2′-Dioxy-diphenyls*** $C_{12}H_{10}O_2 = HO\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot OH$.

[4-Chlor-benzol]-⟨1 azo 5⟩-2.2′-dioxy-diphenyl $C_{18}H_{13}O_2N_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem 4-Chlor-anilin und 2.2′-Dioxy-diphenyl in alkal. Lösung (ROBERTSON, BRADY, *Soc.* **103**, 1483). — Gelbes Krystallpulver (aus Essigsäure). F: 163°. — Liefert beim Behandeln mit Brom in Eisessig in Gegenwart von Natriumacetat [4-Chlor-benzol]-⟨1 azo 5⟩-3.3′.5′-tribrom-2.2′-dioxy-diphenyl.

OH OH — C₆H₄Cl·N:N

5-α-Naphthalinazo-2.2′-dioxy-diphenyl $C_{22}H_{16}O_2N_2 = C_{10}H_7\cdot N:N\cdot C_6H_3(OH)\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Aus diazotiertem α-Naphthylamin und 2.2′-Dioxy-diphenyl (ROBERTSON, BRADY, *Soc.* **103**, 1484). — Gelbe Krystalle (aus Toluol + Petroläther). F: 150°. — $C_{22}H_{16}O_2N_2 + H_2O$. Grün (aus dem Ammoniumsalz durch verd. Säuren abgeschieden). Ist an der Luft unbeständig.

[4-Chlor-benzol]-⟨1 azo 5⟩-3.3′.5′-tribrom-2.2′-dioxy-diphenyl $C_{18}H_{10}O_2N_2ClBr_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von [4-Chlor-benzol]-⟨1 azo 5⟩-2.2′-dioxy-diphenyl mit Brom in Eisessig in Gegenwart von Natriumacetat (ROBERTSON, BRADY, *Soc.* **103**, 1483). — Rotbraunes Krystallpulver (aus Alkohol). F: 197°.

Br OH OH Br — C₆H₄Cl·N:N — Br

5.5′-Bis-benzolazo-2.2′-dioxy-diphenyl $C_{24}H_{18}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem Anilin und 2.2′-Dioxy-diphenyl in Natronlauge (ROBERTSON, BRADY, *Soc.* **103**, 1481). — Tiefrote Krystalle (aus Eisessig) oder gelbliche Krystalle (aus verd. Alkohol); zuweilen erhält man beide Formen nebeneinander. Die rote Form schmilzt bei 184°, die gelbe Form geht unterhalb des Schmelzpunkts in die rote Form über. Beide Formen enthalten 0,5 Mol H_2O, das erst bei 160° langsam entweicht. Absorptionsspektrum der Lösung im sichtbaren und ultravioletten Gebiet: R., BR., *Soc.*

OH OH — C₆H₅·N:N — N:N·C₆H₅

103, 1480. — Wird durch $Na_2S_2O_4$ in heißer verdünnter Natronlauge zu 5.5'-Diamino-2.2'-dioxy-diphenyl reduziert (BORSCHE, SCHOLTEN, *B.* **50**, 605). Liefert beim Behandeln mit Brom in Eisessig bei Gegenwart von Natriumacetat 5.5'-Bis-benzolazo-3.3'-dibrom-2.2'-dioxy-diphenyl (R., BR.). — $C_{24}H_{18}O_2N_4 + 2HCl$. Rotes Krystallpulver. Unlöslich in konz. Salzsäure (R., BR.).

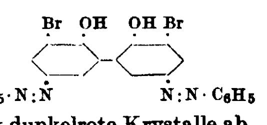
5.5'-Bis-[2-chlor-benzolazo]-2.2'-dioxy-diphenyl $C_{24}H_{16}O_2N_4Cl_2$ = $[C_6H_4Cl \cdot N{:}N \cdot C_6H_3(OH)-]_2$. *B.* Aus diazotiertem 2-Chlor-anilin und 2.2'-Dioxy-diphenyl in alkal. Lösung (ROBERTSON, BRADY, *Soc.* **103**, 1483). — Gelbe Krystalle mit $^1/_2$ H_2O (aus Eisessig). F: 218°. Scheint das Krystallwasser erst beim Schmelzen zu verlieren.

5.5'-Bis-[4-chlor-benzolazo]-2.2'-dioxy-diphenyl $C_{24}H_{16}O_2N_4Cl_2$ = $[C_6H_4Cl \cdot N{:}N \cdot C_6H_3(OH)-]_2$. *B.* Aus diazotiertem 4-Chlor-anilin und 2.2'-Dioxy-diphenyl in alkal. Lösung (ROBERTSON, BRADY, *Soc.* **103**, 1483). — Rote Krystalle mit 1 H_2O (aus Alkohol). F: 226°. Verliert das Krystallwasser bei 160° und ist dann gelb. Unlöslich in Ammoniak.

5.5'-Bis-p-toluolazo-2.2'-dioxy-diphenyl $C_{26}H_{22}O_2N_4$ = $[CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N{:}N \cdot C_6H_3(OH)-]_2$. *B.* Aus diazotiertem p-Toluidin und 2.2'-Dioxy-diphenyl in alkal. Lösung (ROBERTSON, BRADY, *Soc.* **103**, 1482). — Gelbliche Krystalle mit $^1/_2$ H_2O (aus Eisessig). F: 228°. Verliert das Krystallwasser bei 160° nur langsam. Unlöslich in Ammoniak. Absorptionsspektrum der Lösung im sichtbaren und ultravioletten Gebiet: R., BR., *Soc.* **103**, 1480.

5.5'-Bis-[4-oxy-benzolazo]-2.2'-dioxy-diphenyl $C_{24}H_{18}O_4N_4$ = $[HO \cdot C_6H_4 \cdot N{:}N \cdot C_6H_3(OH)-]_2$. *B.* Aus 1-Oxy-benzoldiazoniumchlorid-(4) und 2.2'-Dioxy-diphenyl in alkal. Lösung (ROBERTSON, BRADY, *Soc.* **103**, 1484). — Dunkelrotes Krystallpulver (aus Eisessig). Schmilzt oberhalb 330°. Sehr schwer löslich.

5.5'-Bis-benzolazo-3.3'-dibrom-2.2'-dioxy-diphenyl $C_{24}H_{16}O_2N_4Br_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5.5'-Bis-benzolazo-2.2'-dioxy-diphenyl in Eisessig beim Behandeln mit Brom in Gegenwart von Natriumacetat (ROBERTSON, BRADY, *Soc.* **103**, 1482). — Goldgelbe Krystalle (aus Eisessig). F: 222°. Aus einer Lösung in Benzol scheiden sich im Licht dunkelrote Krystalle ab.



2. ***Azoderivate des 3.3'-Dioxy-diphenyls*** $C_{12}H_{10}O_2$ = $HO \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot OH$.

3.3'-Dimethoxy-diphenyl-4.4'-bis-[⟨azo 1⟩-naphthol-(2)] $C_{34}H_{26}O_4N_4$, s. nebenstehende Formel (*S. 202*). Wärmetönung der Bildung aus β-Naphthol und dem Bis-diazoniumchlorid des o-Dianisidins: SWIETOSLAWSKI, Ж. **43**, 1080; *B.* **44**, 2442. — Löst sich in Eisessig mit violetter, in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe; Absorption der Lösung in konz. Schwefelsäure im sichtbaren Gebiet: GRANDMOUGIN, *Ch. Z.* **34**, 1076.

6.6'-Bis-benzolazo-3.3'-dioxy-diphenyl $C_{24}H_{18}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus m.m-Diphenol und Benzoldiazoniumchlorid in Natronlauge (BORSCHE, *B.* **50**, 829). — Dunkelgelbe Blättchen (aus Methanol). F: 181°. — Gibt bei der Reduktion mit $Na_2S_2O_4$ in heißer verdünnter Natronlauge 6.6'-Diamino-3.3'-dioxy-diphenyl.

6.6'-Bis-benzolazo-3.3'-dimethoxy-diphenyl $C_{26}H_{22}O_2N_4$ = $[C_6H_5 \cdot N{:}N \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)-]_2$. *B.* Aus 6.6'-Bis-benzolazo-3.3'-dioxy-diphenyl und Dimethylsulfat in Natronlauge (BORSCHE, *B.* **50**, 830). — Rote Nadeln (aus Eisessig). F: 160°. Kaum löslich in Alkohol; schwer löslich in heißem Eisessig.

d) Azoderivate der Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-22}O_2$.

5-Benzolazo-2-oxy-triphenylcarbinol $C_{25}H_{20}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Oxy-triphenylcarbinol in 2%iger Kalilauge beim Behandeln mit einer Benzoldiazoniumsalz-Lösung (KAUFFMANN, EGNER, *B.* **46**, 3787). — Hellbraune Krystalle (aus Benzol + Ligroin). F: 149°. Ziemlich leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln. Die Lösungen in verd. Natronlauge und in konz. Schwefelsäure sind orange. — Beim Erhitzen auf 180—200° entsteht 2-Benzolazo-9-phenyl-xanthen (Syst. No. 2654).

5-Benzolazo-2-methoxy-triphenylcarbinol $C_{26}H_{22}O_2N_2$ = $C_6H_5 \cdot N{:}N \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot C(OH)(C_6H_5)_2$. *B.* Aus 5-Benzolazo-2-oxy-triphenylcarbinol in alkal. Lösung beim Behandeln mit Dimethylsulfat (KAUFFMANN, EGNER, *B.* **46**, 3787). — Orangerote Krystalle (aus Aceton). F: 193°. Leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwerer in Alkohol. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orangerot.

3. Azoderivate der Trioxy-Verbindungen.

Azoderivate der Trioxy-Verbindungen $C_6H_6O_3$.

1. ***Azoderivate des 1.2.3-Trioxy-benzols (Pyrogallols)*** $C_6H_6O_3 = C_6H_3(OH)_3$.

4(oder 5) - Benzolazo - pyrogallol, 2.3.4 (oder 3.4.5) - Trioxy - azobenzol $C_{12}H_{10}O_3N_2$, Formel I oder II (*S. 204*). Absorptionsspektrum der Lösung in alkoh. Kalilauge im sichtbaren Gebiet: GHOSH, WATSON, *Soc.* **111**, 817.

I. $C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_2(OH)_3$ (HO, OH, OH) II. $C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_2(OH)_3$ (OH, OH, OH)

[Naphthol-(2)]-⟨1 azo 5⟩-[pyrogallol-1.3-dimethyläther-2-äthyläther], 1-[3.5-Dimethoxy-4-äthoxy-benzolazo]-naphthol-(2) $C_{20}H_{20}O_4N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem 5-Amino-pyrogallol-1.3-dimethyläther-2-äthyläther und β-Naphthol in Natronlauge (BOGERT, EHRLICH, *Am. Soc.* **41**, 809). — Dunkelrote, bronzeglänzende Platten (aus Ligroin). F: 130° (korr.). Löslich in Alkohol, Benzol, Eisessig, siedendem Ligroin, konz. Salzsäure und konz. Schwefelsäure mit tiefroter Farbe, schwer löslich in kaltem Ligroin, siedendem Wasser und heißer Natronlauge. — Färbt Seide und Baumwolle lachsfarben, Wolle leuchtend orangefarben; die Färbungen sind beständig gegen Wasser, Seife, verd. Säuren und Licht.

(Formel: $C_{10}H_6(OH) \cdot N:N \cdot C_6H_2(O \cdot CH_3)_2(O \cdot C_2H_5)$)

2. ***Azoderivate des 1.3.5-Trioxy-benzols (Phloroglucins)*** $C_6H_6O_3 = C_6H_3(OH)_3$.

Benzolazo-phloroglucintrimethyläther, 2.4.6-Trimethoxy-azobenzol $C_{15}H_{16}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Phloroglucintrimethyläther und Benzoldiazoniumchlorid in Eisessig in Gegenwart von Natriumacetat (K. H. MEYER, LENHARDT, *A.* **398**, 76). — Granatrote Krystalle (aus Ligroin). F: 82,5°. Leicht löslich in Methanol und Äther mit orangeroter Farbe; leicht löslich in verd. Mineralsäuren.

(Formel: $C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_2(O \cdot CH_3)_3$)

[4-Nitro-benzolazo]-phloroglucintrimethyläther $C_{15}H_{15}O_5N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_2(O \cdot CH_3)_3$. *B.* Aus Phloroglucintrimethyläther und 4-Nitro-benzoldiazoniumhydroxyd in Eisessig (K. H. MEYER, LENHARDT, *A.* **398**, 77). — Braune, violettglänzende Nadeln. F: 150,5°. Leicht löslich in Eisessig und Benzol, schwerer in Alkohol und Benzin.

4. Azoderivate der Tetraoxy-Verbindungen.

2.2′(oder 4.4′)-Bis-benzolazo-3.5.3′.5′-tetraoxy-diphenyl, Bis-benzolazo-diresorcin $C_{24}H_{18}O_4N_4 = C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_2(OH)_2 \cdot C_6H_2(OH)_2 \cdot N:N \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 3.5.3′.5′-Tetraoxy-diphenyl und diazotiertem Anilin in Sodalösung (R. MEYER, K. MEYER, *B.* **44**, 2684). — Rotbraune, stahlblauglänzende Nadeln (aus Eisessig).

2.2′(oder 4.4′)-Bis-p-toluolazo-3.5.3′.5′-tetraoxy-diphenyl, Bis-p-toluolazo-diresorcin $C_{26}H_{22}O_4N_4 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_2(OH)_2 \cdot C_6H_2(OH)_2 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus diazotiertem p-Toluidin und 3.5.3′.5′-Tetraoxy-diphenyl in Sodalösung (R. MEYER, K. MEYER, *B.* **44**, 2684). — Rote Nadeln (aus Eisessig).

D. Azoderivate der Oxo-Verbindungen.

1. Azoderivate der Monooxo-Verbindungen.

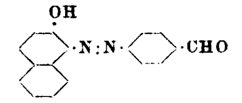
a) Azoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-8}O$.

1. **Azoderivate des Benzaldehyds** $C_7H_6O = C_6H_5 \cdot CHO$.

Benzaldehyd-⟨3 azo 1⟩-naphthol-(2), [Naphthol-(2)]-⟨1 azo 3⟩-benzaldehyd $C_{17}H_{12}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem 3-Amino-benzaldehyd und β-Naphthol (FRIEDLÄNDER, LENK, *B.* **45**, 2085 Anm.). — Orangefarbene Nädelchen (aus Eisessig). F: 156°. Löslich in konz. Schwefelsäure mit carminroter Farbe.

(Formel: $C_{10}H_6(OH) \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot CHO$)

Benzaldehyd - ⟨4 azo 1⟩ - naphthol - (2), [Naphthol - (2)] - ⟨1 azo 4⟩-benzaldehyd $C_{17}H_{12}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem 4-Amino-benzaldehyd und β-Naphthol (Friedländer, Lenk, *B.* **45**, 2084 Anm. 3). — Nadeln (aus Eisessig). F: 183°. Löslich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe.



2. Azoderivate des Acetophenons $C_8H_8O = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_3$.

4 - Benzolazo - acetophenon, 4 - Acetyl - azobenzol $C_{14}H_{12}ON_2 = C_6H_5 \cdot N{:}N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus Nitrosobenzol und 4-Amino-acetophenon in Eisessig (Angeli, *R. A. L.* [5] **24** I, 1187). — Rote Blättchen (aus Alkohol). F: 115°. — Liefert in Eisessig bei der Oxydation mit konz. Wasserstoffperoxyd die höherschmelzende und die niedrigerschmelzende Form des 4-Acetyl-azoxybenzols.

Oxim $C_{14}H_{13}ON_3 = C_6H_5 \cdot N{:}N \cdot C_6H_4 \cdot C({:}N \cdot OH) \cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von 4-Benzolazo-acetophenon mit Hydroxylamin (Angeli, *R. A. L.* [5] **24** I, 1187). — Krystalle (aus Benzol). F: 169°.

Acetophenon - ⟨4 azo 4⟩ - phenol, 4′- Oxy - 4 - acetyl - azobenzol $C_{14}H_{12}O_2N_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot N{:}N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus diazotiertem 4-Amino-acetophenon und Phenol (Hewitt, Mann, Pope, *Soc.* **105**, 2195). Aus den beiden isomeren 4-Benzolazoxy-acetophenonen durch Behandeln mit Schwefelsäure (Angeli, *R. A. L.* [5] **24** I, 1188). — Orangerote Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 196° (unkorr.) (H., M., P.), 134° (A.). Absorptionsspektrum in Alkohol und in Natronlauge: H., M., P.

Acetophenon-⟨4 azo 4⟩-phenetol, 4′-Äthoxy-4-acetyl-azobenzol $C_{16}H_{16}O_2N_2 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot N{:}N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_3$. Zeigt positive Doppelbrechung im krystallinisch-flüssigen Zustand (Vorländer, Huth, *Ph. Ch.* **75**, 642).

4′-Acetoxy-4-acetyl-azobenzol $C_{16}H_{14}O_3N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot N{:}N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Acetylieren von Acetophenon-⟨4azo4⟩-phenol (Hewitt, Mann, Pope, *Soc.* **105**, 2196). — Braunrote Prismen (aus Eisessig). F: 130°.

4′-Benzoyloxy-4-acetyl-azobenzol $C_{21}H_{16}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot N{:}N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus Acetophenon-⟨4azo4⟩-phenol und Benzoylchlorid in Pyridin (Hewitt, Mann, Pope, *Soc.* **105**, 2196). — Scharlachrote Prismen. F: 210°.

Phenylhydrazon des Acetophenon-⟨4 azo 4⟩-phenols $C_{20}H_{18}ON_4 = HO \cdot C_6H_4 \cdot N{:}N \cdot C_6H_4 \cdot C(CH_3){:}N \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Acetophenon-⟨4azo4⟩-phenol und Phenylhydrazin in Alkohol (Hewitt, Mann, Pope, *Soc.* **105**, 2196). — Braungelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 194°. Absorptionsspektrum der Lösungen in Alkohol und in Natronlauge im sichtbaren und im ultravioletten Gebiet: H., M., P.

Acetophenon - ⟨4 azo 2⟩ - p - kresol, 6 - Oxy - 3 - methyl- 4′-acetyl-azobenzol $C_{15}H_{14}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem 4-Amino-acetophenon und p-Kresol (Hewitt, Mann, Pope, *Soc.* **105**, 2197). — Braunrote Nadeln (aus Alkohol). F: 122°. Absorptionsspektrum in Alkohol und in Natronlauge im sichtbaren und im ultravioletten Gebiet: H., M., P., *Soc.* **105**, 2200.

OH
·N:N· ·CO·CH₃
CH₃

Acetat $C_{17}H_{16}O_3N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot N{:}N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_3$. Braune Nadeln (aus Alkohol). F: 104° (Hewitt, Mann, Pope, *Soc.* **105**, 2198).

Benzoat $C_{22}H_{18}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot N{:}N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus Acetophenon-⟨4azo2⟩-p-kresol und Benzoylchlorid in Natronlauge (Hewitt, Mann, Pope, *Soc.* **105**, 2199). — Braune Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 139°.

Phenylhydrazon des Acetophenon-⟨4 azo 2⟩-p-kresols $C_{21}H_{20}ON_4 = HO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot N{:}N \cdot C_6H_4 \cdot C(CH_3){:}N \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Acetophenon-⟨4azo2⟩-p-kresol und Phenylhydrazin in Eisessig (Hewitt, Mann, Pope, *Soc.* **105**, 2199). — Dunkelbraune Nadeln (aus Eisessig). F: 156°.

Acetophenon - ⟨4 azo 1⟩ - naphthol - (2) $C_{18}H_{14}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 211)*. Scharlachrote Nadeln (aus Nitrobenzol). F: 183° (Hewitt, Mann, Pope, *Soc.* **105**, 2202). Absorptionsspektrum der Lösungen in Alkohol und in Natronlauge im sichtbaren und ultravioletten Gebiet: H., M., P.

OH
·N:N· ·CO·CH₃

Phenylhydrazon des Acetophenon - ⟨4 azo 1⟩ - [naphthols - (2)] $C_{24}H_{20}ON_4 = HO \cdot C_{10}H_6 \cdot N{:}N \cdot C_6H_4 \cdot C(CH_3){:}N \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Acetophenon-⟨4azo1⟩-naphthol-(2) und Phenylhydrazin in Eisessig (Hewitt, Mann, Pope, *Soc.* **105**, 2203). — Dunkle Krystalle (aus Eisessig). F. 201°.

Acetophenon-⟨4 azo 4⟩-naphthol-(1) $C_{18}H_{14}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem 4-Amino-acetophenon und α-Naphthol in Alkohol (HEWITT, MANN, POPE, *Soc.* **105**, 2199). — Dunkelrote Nadeln (aus Nitrobenzol). F: 248° bis 249° (Zers.). Absorptionsspektrum der Lösungen in Alkohol und in Natronlauge im sichtbaren und im ultravioletten Gebiet: H., M., P., *Soc.* **105**, 2202.

HO·$C_{10}H_6$·N:N·C_6H_4·CO·CH_3

Acetat $C_{20}H_{16}O_3N_2 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_{10}H_6\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_3$. Orangefarbene Nadeln (aus Eisessig). F: 141° (HEWITT, MANN, POPE, *Soc.* **105**, 2201).

Benzoat $C_{25}H_{18}O_3N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_{10}H_6\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Acetophenon-⟨4azo4⟩-naphthol-(1) und Benzoylchlorid in Natronlauge (HEWITT, MANN, POPE, *Soc.* **105**, 2201). — Dunkelrote Nadeln. F: 214°.

b) Azoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-12}O$.

Saurer Schwefligsäureester des Phenol-⟨4 azo 5⟩-[1.1-dioxy-1.2(oder 1.4)-dihydro-naphthalins] $C_{16}H_{14}O_5N_2S$, Formel I oder II. Zur Konstitution vgl. WOROSHZOW, *Bl.* [4] **35**, 1002. — *B.* Man diazotiert das Natriumsalz des sauren Schwefligsäureesters des 5-Amino-1.1-dioxy-1.2(oder 1.4)-dihydro-naphthalins (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 386) und behandelt das Reaktionsprodukt mit Phenol (WOROSHZOW, Ж. **47**, 1697; *C.* **1916** II,

I. HO·C_6H_4·N:N–C_6H_3<C(OH)(O·SO_2H)·CH_2·CH=CH> II. HO·C_6H_4·N:N–C_6H_3<C(OH)(O·SO_2H)·CH=CH·CH_2>

258; *A. ch.* [9] **7**, 62; *Bl.* [4] **35**, 1011). — Spaltet in wäßr. Lösung einen Teil der schwefligen Säure ab; die Abspaltung wird in alkal. Lösung begünstigt, in saurer Lösung gehemmt (W., Ж. **49**, 598; *C.* **1923** III, 615; *Bl.* [4] **35**, 1015). — $NaC_{16}H_{13}O_5N_2S + 4H_2O$. Hellgelbes Krystallpulver (aus Wasser). Wird durch Alkali unter Rotfärbung verseift. Verhalten bei der Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure und beim Kochen mit Alkali: W.

c) Azoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-16}O$.

Azoderivate des Benzophenons $C_{13}H_{10}O = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_5$.

4-Benzolazo-benzophenon, 4-Benzoyl-azobenzol $C_{19}H_{14}ON_2 = C_6H_5\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Nitrosobenzol und 4-Amino-benzophenon in Eisessig (ANGELI, *R. A. L.* [5] **24** I, 1189). — Krystalle (aus Alkohol). F: 106°. — Liefert in Eisessig bei der Oxydation mit konz. Wasserstoffperoxyd 4-Benzoyl-azoxybenzol.

Benzophenon-⟨4 azo 4⟩-phenol, 4'-Oxy-4-benzoyl-azobenzol $C_{19}H_{14}O_2N_2 =$ HO·C_6H_4·N:N·C_6H_4·CO·C_6H_5. *B.* Aus diazotiertem 4-Amino-benzophenon und Phenol (HEWITT, MANN, POPE, *Soc.* **105**, 2196). — Orangerote Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 157°. Absorptionsspektrum der Lösungen in Alkohol und in Natronlauge im sichtbaren und im ultravioletten Gebiet: H., M., P., *Soc.* **105**, 2198.

Acetat $C_{21}H_{16}O_3N_2 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_5$. Braunrote Tafeln (aus Eisessig). F: 159° (HEWITT, MANN, POPE, *Soc.* **105**, 2196).

Benzoat $C_{26}H_{18}O_3N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzophenon-⟨4azo4⟩-phenol und Benzoylchlorid in Pyridin (HEWITT, MANN, POPE, *Soc.* **105**, 2196). — Orangerote Nadeln (aus Eisessig). F: 162°.

Benzophenon-⟨4 azo 2⟩-p-kresol, 6-Oxy-3-methyl-4'-benzoyl-azobenzol $C_{20}H_{16}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem 4-Amino-benzophenon und p-Kresol (HEWITT, MANN, POPE, *Soc.* **105**, 2199). — Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 148°. Absorptionsspektrum der Lösungen in Alkohol und in Natronlauge im sichtbaren und im ultravioletten Gebiet: H., M., P.

(OH)(CH_3)C_6H_3·N:N·C_6H_4·CO·C_6H_5

Acetat $C_{22}H_{18}O_3N_2 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_5$. Braunrote Nadeln (aus Alkohol). F: 94° (HEWITT, MANN, POPE, *Soc.* **105**, 2199).

Benzoat $C_{27}H_{20}O_3N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzophenon-⟨4azo2⟩-p-kresol und Benzoylchlorid in Natronlauge (HEWITT, MANN, POPE, *Soc.* **105**, 2199). — Orangerote Nadeln (aus Eisessig). F: 151°.

Benzophenon - ⟨4 azo 1⟩ - naphthol - (2) $C_{23}H_{16}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kupplung von diazotiertem 4-Amino-benzophenon mit β-Naphthol (TORREY, PORTER, *Am. Soc.* **33**, 57). — Rote Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). F: 185° bis 186,5° (T., P.), 189° (HEWITT, MANN, POPE, *Soc.* **105**, 2204). Absorptionsspektrum der Lösungen in Alkohol und in Natronlauge im sichtbaren und ultravioletten Gebiet: H., M., P., *Soc.* **105**, 2203. — Läßt sich nicht acetylieren oder benzoylieren (H., M., P.).

OH; $\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_5$

Benzophenon - ⟨4 azo 4⟩ - naphthol - (1) $C_{23}H_{16}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem 4-Amino-benzophenon und α-Naphthol (HEWITT, MANN, POPE, *Soc.* **105**, 2201). — Braunrote Nadeln (aus Eisessig). F: 241° (Zers.). Absorptionsspektrum der Lösungen in Alkohol und Natronlauge im sichtbaren und im ultravioletten Gebiet: H., M., P.

HO$\cdot C_{10}H_6\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_5$

Acetat $C_{25}H_{18}O_3N_2 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_{10}H_6\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_5$. Braune Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 140° (HEWITT, MANN, POPE, *Soc.* **105**, 2201).

Benzoat $C_{30}H_{20}O_3N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_{10}H_6\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzophenon-⟨4azo4⟩-[naphthol-(1)] und Benzoylchlorid in Pyridin (HEWITT, MANN, POPE, *Soc.* **105**, 2201). — Orangefarbene Nadeln (aus Eisessig). F: 164°.

d) Azoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-18}O$.

1. Azoderivat des 10-Methyl-anthrons-(9) $C_{15}H_{12}O = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CH(CH_3)}>C_6H_4$.

[4 - Nitro - benzol] - ⟨1 azo 10⟩ - [10 - methyl - anthron - (9)] $C_{21}H_{15}O_3N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 10-Methyl-anthranol-(9)-methyläther und dem Natriumsalz des 4-Nitro-benzolisodiazotats in Eisessig (K. H. MEYER, IRSCHICK, SCHLÖSSER, *B.* **47**, 1751). — Orangefarbene Blättchen (aus Chloroform + Gasolin). F: 99° (Zers.). Unlöslich in kalten Alkalien. — Liefert beim Kochen mit Chromsäure in Eisessig Anthrachinon. Wird beim Behandeln mit alkoh. Kalilauge, beim Kochen mit wäßr. Kalilauge oder beim Kochen mit Xylol zersetzt.

$C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{C}>C_6H_4$; H_3C, $N:N\cdot C_6H_4\cdot NO_2$

2. Azoderivat des 10-Äthyl-anthrons-(9) $C_{16}H_{14}O = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CH(C_2H_5)}>C_6H_4$.

[4 - Nitro - benzol] - ⟨1 azo 10⟩ - [10 - äthyl - anthron - (9)] $C_{22}H_{17}O_3N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 10-Äthyl-anthranol-(9)-äthyläther und dem Natriumsalz des 4-Nitro-benzolisodiazotats in Eisessig (K. H. MEYER, IRSCHICK, SCHLÖSSER, *B.* **47**, 1752). — Orangerote bis rote monokline Prismen (aus Chloroform + Gasolin). F: 121° (Verpuffung). Leicht löslich in Chloroform, löslich in Benzol. — Beim Kochen mit Zinkstaub und Eisessig und nachfolgenden Lösen des Reaktionsprodukts in heißer Natronlauge unter Luftzutritt entsteht ms-Äthyloxanthranol.

$C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{C}>C_6H_4$; H_5C_2, $N:N\cdot C_6H_4\cdot NO_2$

2. Azoderivate der Dioxo-Verbindungen.

a) Azoderivate der Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-14}O_2$.

Saurer Schwefligsäureester des 2 - Benzolazo - 1.1 - dioxy - 4 - phenylhydrazono - 1.4 - dihydro - naphthalins $C_{22}H_{18}O_4N_4S$, s. nebenstehende Formel. — $NaC_{22}H_{17}O_4N_4S + 2H_2O$. *B.* Bei 6-stdg. Kochen von 2.4-Bis-benzolazo-naphthol-(1) mit Natriumdisulfit in verd. Alkohol (WOROSHZOW, Ж. **47**, 1727; *C.* **1916** II, 261; *A. ch.* [9] **7**, 101). — Rote Krystalle. — Färbt sich beim Trocknen an der Luft bei Zimmertemperatur oder bei 100° fast schwarz. Beim Verseifen entsteht 2.4-Bis-benzolazo-naphthol-(1).

HO, $O\cdot SO_2H$; $C\cdot N:N\cdot C_6H_5$; CH; $N\cdot NH\cdot C_6H_5$

b) Azoderivate der Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-20}O_2$.

Azoderivate der Dioxo-Verbindungen $C_{14}H_8O_2$.

1. ***Azoderivate des Anthrachinons*** $C_{14}H_8O_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_4$.

1.1'-Azoanthrachinon $C_{28}H_{14}O_4N_2$, s. nebenstehende Formel. Existiert in zwei Modifikationen. — *B.* Ein Gemisch beider Formen erhält man beim Erhitzen von 3.4(CO)-Benzoylen-anthranil (Syst. No. 4284) auf 200° (GATTERMANN, EBERT, *B.* **49**, 2119). Die gelbe Form entsteht bei der Einw. von Chlor auf 1-Amino-anthrachinon in Gegenwart von Alkali (G., E., *B.* **49**, 2118). — Gelbe Krystalle (aus Nitrobenzol); löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe. Rote Krystalle (aus Nitrobenzol + Äther); löst sich in konz. Schwefelsäure mit moosgrüner Farbe, die nach einiger Zeit in Gelb übergeht. — Bei der Reduktion mit $Na_2S_2O_4$ oder besser mit Phenylhydrazin liefern die beiden Modifikationen zwei verschiedene 1.1'-Hydrazoanthrachinone (S. 199).

Anthrachinon-diazosulfonsäure-(1) $C_{14}H_8O_5N_2S = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot N:N\cdot SO_3H$. — $KC_{14}H_7O_5N_2S$. *B.* Bei der Einw. von Kaliumsulfit auf eine mit Kaliumcarbonat neutralisierte Lösung von Anthrachinon-diazoniumsulfat-(1) (MÖHLAU, *B.* **45**, 2234). Rotgelbe Tafeln (aus Wasser). Zerfällt im Exsiccator, schneller bei 100°, zu einem gelben Pulver. Leicht löslich in heißem Wasser mit gelber Farbe, schwerer in Alkohol. — Zersetzt sich beim Erhitzen unter schwachem Verpuffen. Bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure und Hydrolyse der primär entstandenen N-Anthrachinonyl-(1)-hydrazin-N'-sulfonsäure entsteht Anthrachinonyl-(1)-hydrazin. Beim Erwärmen mit $KHSO_3$-Lösung entsteht das Kaliumsalz der N-Anthrachinonyl-(1)-hydrazin-N.N'-disulfonsäure.

2. ***Azoderivate des Phenanthrenchinons*** $C_{14}H_8O_2 = O:C_{14}H_8:O$.

2.7-Bis-[4-oxy-benzolazo]-phenanthrenchinon, Phenanthrenchinon-2.7-bis-[⟨azo 4⟩-phenol] $C_{26}H_{16}O_4N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem 2.7-Diamino-phenanthrenchinon und Phenol in Sodalösung (MUKHERJEE, WATSON, *Soc.* **109**, 628). — Braune Krystalle (aus Alkohol + Nitrobenzol). Schmilzt nicht bis 295°. Löslich in Alkalien mit brauner Farbe.

Diacetat $C_{30}H_{20}O_6N_4 = (CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot N:N)_2C_{14}H_6O_2$. *B.* Beim Kochen der vorangehenden Verbindung mit Acetanhydrid und wenig Pyridin (MUKHERJEE, WATSON, *Soc.* **109**, 628). — Ziegelrote Prismen (aus Eisessig). F: 274°.

E. Azoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen.

1. Azoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen mit 2 Sauerstoffatomen.

a) Azoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-4}O_2$.

4-Benzolazo-3-methoxy-1.1-dimethyl-cyclohexen-(3)-on-(5) $C_{15}H_{18}O_2N_2 = (CH_3)_2C<\begin{smallmatrix}CH_2\cdot C(O\cdot CH_3)\\ CH_2\text{——}CO\end{smallmatrix}>C\cdot N:N\cdot C_6H_5$. *B.* Entsteht aus 4-Benzolazo-1.1-dimethyl-cyclohexen-(3)-ol-(3)-on-(5) (S. 48) beim Behandeln mit Dimethylsulfat und Sodalösung oder beim Erwärmen des Silbersalzes mit Methyljodid auf 80° (LIFSCHITZ, *B.* **47**, 1405). — Rote Prismen (aus Alkohol). F: 143°. Löslich in organischen Lösungsmitteln mit roter bis orangeroter Farbe. — Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure: L. Bei der Verseifung mit Alkali entsteht 4-Benzolazo-1.1-dimethyl-cyclohexen-(3)-ol-(3)-on-(5).

b) Azoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-8}O_2$.

1. Azoderivat des Salicylaldehyds $C_7H_6O_2$ = HO·C_6H_4·CHO.

5-Benzolazo-salicylaldehyd $C_{13}H_{10}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel (*S. 216*). *B.* {Beim Eintragen von Benzoldiazoniumchlorid ... (TUMMELEY, *A.* **251**, 182}; vgl. PUXEDDU, *G.* **46** I, 219). — Gelbrote Nadeln (aus Alkohol). F: 132° (P.). — Liefert bei der Reduktion mit Phenylhydrazin 5-Amino-salicylaldehyd-phenylhydrazon (P.).

OH, ·CHO, N:N·C_6H_5

2. Azoderivate des 3.5-Dimethyl-2-acetyl-phenols $C_{10}H_{12}O_2$ = $(CH_3)_2C_6H_2(OH)·CO·CH_3$.

4-Benzolazo-3.5-dimethyl-2-acetyl-phenol, 4-Oxy-2.6-dimethyl-3-acetyl-azobenzol, 3-Benzolazo-6-oxy-2.4-dimethyl-acetophenon $C_{16}H_{16}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3.5-Dimethyl-2-acetyl-phenol beim Behandeln mit Benzoldiazoniumchlorid in Natronlauge, neben 3.5-Bis-benzolazo-6-oxy-2.4-dimethyl-acetophenon (s. u.) (v. AUWERS, BORSCHE, *B.* **48**, 1724). — Orangefarbene Nadeln (aus Petroläther). F: ca. 94°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln und in Alkalien.

CH_3; C_6H_5·N:N·, ·OH; H_3C CO·CH_3

4.6-Bis-benzolazo-3-oxy-1.5-dimethyl-2-acetyl-benzol, 4.6-Bis-benzolazo-3.5-dimethyl-2-acetyl-phenol, 3.5-Bis-benzolazo-6-oxy-2.4-dimethyl-acetophenon $C_{22}H_{20}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* s. bei der vorangehenden Verbindung. — Braune Nadeln (aus Alkohol). F: 169—170° (v. AUWERS, BORSCHE, *B.* **48**, 1724). Leicht löslich in Eisessig und Benzol, schwerer in den übrigen Lösungsmitteln. Sehr schwer löslich in verd. Natronlauge.

H_3C N:N·C_6H_5; C_6H_5·N:N·, ·OH; H_3C CO·CH_3

c) Azoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-10}O_2$.

5-Benzolazo-2-oxy-3-allyl-benzaldehyd, 5-Benzolazo-3-allyl-salicylaldehyd $C_{16}H_{14}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Oxy-3-allyl-benzaldehyd und Benzoldiazoniumchlorid in alkal. Lösung (CLAISEN, EISLEB, *A.* **401**, 98). — Gelbe Nadeln oder Prismen (aus Petroläther). F: 71°.

CHO; HO·; CH_2:CH·CH_2·, ·N:N·C_6H_5

2. Azoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen mit 3 Sauerstoffatomen.

a) Azoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-8}O_3$.

[6-Nitro-3-oxy-benzochinon-(1.2)-oxim-(2)]-⟨4 azo 1⟩-naphthol-(2), [Naphthol-(2)]-⟨1 azo 4⟩-[6-nitro-3-oxy-benzochinon-(1.2)-oxim-(2)] $C_{16}H_{10}O_6N_4$, s. nebenstehende Formel bezw. desmotrope Formen. *B.* Man behandelt 6-Nitro-4-nitrosamino-3-oxy-benzochinon-(1.2)-oxim-(2) (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 494) mit rauchender Salzsäure und setzt die entstandene Diazoniumverbindung in alkal. Lösung mit β-Naphthol um (HELLER, SOURLIS, *B.* **43**, 2587). — Bläulichschwarze Aggregate mit 2 H_2O (aus der wäßr. Lösung des Natriumsalzes durch Ansäuern). Löslich in Alkohol und heißem Wasser mit violetter Farbe, in Aceton und Eisessig mit kirschroter Farbe. — $Na_3C_{16}H_7O_6N_4$ + 5 H_2O.

HO·N OH, OH; O:, ·N:N·; NO_2

b) Azoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-10}O_3$.

4-Oxy-2.6-dimethyl-3.5-diacetyl-azobenzol, 4-Benzolazo-3.5-dimethyl-2.6-diacetyl-phenol $C_{18}H_{18}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3.5-Dimethyl-2.6-diacetyl-phenol beim Behandeln mit Benzoldiazoniumchlorid in Natronlauge (v. AUWERS, BORSCHE, *B.* 48, 1712). — Rubinrote derbe Krystalle oder Nadeln (aus Benzin). F: 138—139°. Leicht löslich in Benzol und Eisessig, löslich in Alkohol, schwer löslich in Benzin und Petroläther.

$H_3C\ CO\cdot CH_3$; $C_6H_5\cdot N:N\cdot C_6(\ldots)\cdot OH$; $H_3C\ CO\cdot CH_3$

Acetat $C_{20}H_{20}O_4N_2 = C_6H_5\cdot N:N\cdot C_6(CH_3)_2(CO\cdot CH_3)_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Oxy-2.6-dimethyl-3.5-diacetyl-azobenzol beim Kochen mit Acetanhydrid und Natriumacetat (v. AUWERS, BORSCHE, *B.* 48, 1712). — Orangefarbene Nadeln (aus Methanol oder Benzol). F: 139—140°. — Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und alkoh. Essigsäure 4-Acetoxy-2.6-dimethyl-3.5-diacetyl-hydrazobenzol.

3. Azoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen mit 4 Sauerstoffatomen.

Azoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-8}O_4$.

1. Azoderivat des 2.4.6-Trioxy-acetophenons $C_8H_8O_4 = (HO)_3C_6H_2\cdot CO\cdot CH_3$.

3.5-Bis-benzolazo-2.4.6-trioxy-acetophenon, 4.6-Bis-benzolazo-2-acetyl-phloroglucin bezw. 3.5-Bis-benzolazo-1-acetyl-cyclohexantrion-(2.4.6) $C_{20}H_{16}O_4N_4$, s. Formel I bezw. II. *B.* Aus 2-Acetyl-phloroglucin und diazotiertem Anilin in Sodalösung (HELLER, *B.* 45, 426). — Purpurfarbene Nadeln mit 1 H_2O (aus Eisessig). F: 241—242° (Zers.). Leicht löslich in heißem Benzol, schwer in Alkohol und Aceton. Schwer löslich in verd. Natronlauge mit rötlicher Farbe; löslich in konz. Schwefelsäure mit intensiv roter Farbe.

I. $CH_3\cdot CO\cdot C_6(OH)_3(N:N\cdot C_6H_5)_2$ (HO, N:N·C₆H₅ oben; OH; HO, N:N·C₆H₅ unten)

II. $CH_3\cdot CO\cdot HC<^{CO\cdot CH(N:N\cdot C_6H_5)}_{CO\cdot CH(N:N\cdot C_6H_5)}>CO$

2. Azoderivat des 2.4.6-Trioxy-butyrophenons $C_{10}H_{12}O_4 = (HO)_3C_6H_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$.

3.5-Bis-benzolazo-2.4.6-trioxy-butyrophenon, 4.6-Bis-benzolazo-2-butyryl-phloroglucin $C_{22}H_{20}O_4N_4$, s. nebenstehende Formel bezw. desmotrope Formen (*S. 222*). *B.* Aus 2.4.6-Trioxy-butyrophenon und 2 Mol Diazoaminobenzol in heißem Alkohol (KARRER, *Helv.* 2, 474). — Orangerote Nadeln (aus Alkohol). F: 136—137°[1]). Ziemlich schwer löslich in verd. Natronlauge.

$CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$; $HO\cdot$, $\cdot OH$; $C_6H_5\cdot N:N\cdot$, $\cdot N:N\cdot C_6H_5$; OH

4. Azoderivate der Oxy-oxy-Verbindungen mit 5 Sauerstoffatomen.

6-Benzolazo-2.4-diacetyl-phloroglucin bezw. 5-Benzolazo-1.3-diacetyl-cyclohexantrion-(2.4.6) $C_{16}H_{14}O_5N_2$, s. Formel I bezw. II. *B.* Aus 2.4-Diacetyl-phloroglucin und diazotiertem Anilin in Sodalösung (HELLER, *B.* 45, 426). — Orangefarbene Nadeln (aus Alkohol). F: 209°. Löslich in Äther, Aceton, Benzol, Essigester und heißem Ligroin; löslich in Natronlauge und in konz. Schwefelsäure mit orangeroter Farbe.

I. $C_6H_5\cdot N:N\cdot C_6(OH)_3(CO\cdot CH_3)_2$ (HO, CO·CH₃ oben; OH; HO, CO·CH₃ unten)

II. $C_6H_5\cdot N:N\cdot HC<^{CO\cdot CH(CO\cdot CH_3)}_{CO\cdot CH(CO\cdot CH_3)}>CO$

[1]) Vgl. den abweichenden Schmelzpunkt im *Hptw.*

F. Azoderivate der Carbonsäuren.

1. Azoderivate der Monocarbonsäuren.

a) Azoderivate der Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-8}O_2$.

1. Azoderivate der Benzoesäure $C_7H_6O_2 = C_6H_5\cdot CO_2H$.

2-Benzolazo-benzoesäure, Azobenzol-carbonsäure-(2) $C_{13}H_{10}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel (*S. 225*). *B.* {Aus Anilin .... FREUNDLER, SEVESTRE, *C. r.* **147**, 982}; FR., *Bl.* [4] **9**, 660; vgl. HELLER, *B.* **49**, 2769).

$C_6H_5\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$

Methylester $C_{14}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 2-benzolazo-benzoesaurem Silber mit Methyljodid und Äther im Einschlußrohr (DUVAL, *Bl.* [4] **11**, 18). — Rote Krystalle. F: 56°. Leuchtet beim Krystallisieren und beim Reiben. D^{40} (unterkühlt): 1,1486; D^{50} (unterkühlt): 1,1410; $n_{670,8}^{40}$ (unterkühlt): 1,6179; $n_{670,8}^{50}$ (unterkühlt): 1,6132 (D., *Bl.* [4] **11**, 60; vgl. a. D., *C. r.* **153**, 875). Löslich in Alkohol und Äther, schwerer in Ligroin (D., *Bl.* [4] **11**, 18).

Äthylester $C_{15}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von 2-benzolazo-benzoesaurem Silber mit Äthyljodid und Äther im Einschlußrohr (DUVAL, *Bl.* [4] **11**, 18). — Rote Flüssigkeit. Kp_{12}: 206—210°. D^{20}: 1,1353; D^{40}: 1,1195; $n_{670,8}^{20}$: 1,6126; $n_{670,8}^{40}$: 1,6030 (D., *Bl.* [4] **11**, 60; vgl. a. D., *C. r.* **153**, 875).

Propylester $C_{16}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von 2-benzolazo-benzoesaurem Silber mit Propyljodid und Äther im Einschlußrohr (DUVAL, *Bl.* [4] **11**, 19). — Rote Flüssigkeit. Kp_{10}: 210—215°. D^{20}: 1,1158; D^{40}: 1,0994; $n_{670,8}^{20}$: 1,6037; $n_{670,8}^{40}$: 1,5948 (D., *Bl.* [4] **11**, 60; vgl. a. D., *C. r.* **153**, 875).

Benzoesäure-⟨2 azo 1⟩-naphthol-(2), [Naphthol-(2)]-⟨1 azo 2⟩-benzoesäure $C_{17}H_{12}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel (*S. 227*). *B.* Aus Benzisoxazolon beim Behandeln mit Natriumnitrit und Salzsäure und nachfolgenden Umsetzen mit β-Naphthol in Natronlauge (HELLER, *B.* **43**, 1912). — F: 272° (H.). — Gibt beim Erhitzen mit $NaHSO_3$-Lösung das Natriumsalz des sauren Schwefligsäureesters des 2.2-Dioxy-1-[2-carboxy-phenylhydrazono]-1.2-dihydro-naphthalins (S. 203) (WOROSHZOW, Ж. **47**, 1715; *C.* **1916** II, 260; *A. ch* [9] **7**, 85). — $NaC_{17}H_{11}O_3N_2$. Blättchen (aus Wasser) (H.).

Benzoesäure-⟨2 azo 4⟩-naphthol-(1), [Naphthol-(1)]-⟨4 azo 2⟩-benzoesäure $C_{17}H_{12}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotierter Anthranilsäure und α-Naphthol (WOROSHZOW, Ж. **47**, 1713; *C.* **1916** II, 259; *A. ch.* [9] **7**, 82). — Rote Nadeln (aus Eisessig). F: 251° (korr.). Unlöslich in Wasser und Kohlenwasserstoffen, löslich in Alkohol und Eisessig. — Liefert beim Kochen mit $NaHSO_3$-Lösung das Natriumsalz des sauren Schwefligsäureesters des 4.4-Dioxy-1-[2-carboxy-phenylhydrazono]-1.4-dihydro-naphthalins (S. 203). — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe, die auf Zusatz von Wasser in Braun übergeht.

Benzoesäure-⟨2 azo 4⟩-[1.5-dioxy-naphthalin], [1.5-Dioxy-naphthalin]-⟨4 azo 2⟩-benzoesäure $C_{17}H_{12}O_4N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotierter Anthranilsäure und 1.5-Dioxy-naphthalin in verd. Alkohol in Gegenwart von Natriumacetat (O. FISCHER, BAUER, *J. pr.* [2] **95**, 265). — Grünglänzende Nadeln (aus Eisessig). F: 257° (Zers.). Sehr schwer löslich in Alkohol, Aceton und Benzol, ziemlich schwer in Eisessig. Löslich in Alkalien mit fuchsinroter, in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe. — Liefert bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure 4-Amino-1.5-dioxy-naphthalin.

Azobenzol-dicarbonsäure-(2.2'), o.o'-Azobenzoesäure $C_{14}H_{10}O_4N_2$, s. nebenstehende Formel (*S. 228*). F: 245° (korr.; vorgewärmtes Bad) (BAMBERGER, *B.* **44**, 1974).

Diäthylester $C_{18}H_{18}O_4N_2 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (*S. 228*). Die Angaben über das Präparat von Fittica sind zu streichen (LOCK, *J. pr.* [2] **138**, 52).

Monoamid $C_{14}H_{11}O_3N_3 = H_2N\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von Natriumnitrit auf o.o'-Azobenzamid in konzentrierter Schwefelsäure (HELLER, *B.* **43**, 1914). — Rotbraune Stäbchen (aus Essigester). F: 215° (Zers.). Leicht löslich in heißem Essigester und Alkohol, schwer in Äther und Ligroin.

Diamid, o.o'-Azobenzamid $C_{14}H_{12}O_2N_4 = H_2N\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Neben anderen Produkten beim Reduzieren von 2-Nitro-benzamid mit Zinkstaub und Eisessig (HELLER, *B.* **43**, 1913). — Rotbraune Stäbchen (aus Eisessig). Beginnt bei 284° sich zu zersetzen und ist bei ca. 294° vollständig geschmolzen. Schwer löslich. — Durch Einw. von Natriumnitrit auf die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure entsteht o.o'-Azobenzoesäure-monoamid.

2-Benzolazo-5-chlor-benzoesäure, 4-Chlor-azobenzol-carbonsäure-(2) $C_{13}H_9O_2N_2Cl$, s. nebenstehende Formel (*S. 229*). Vgl. hierzu auch FREUNDLER, *C. r.* **150**, 1180; *Bl.* [4] **9**, 657, 784. — F: 127° (FR., *Bl.* [4] **9**, 784). — $Ba(C_{13}H_8O_2N_2Cl)_2$. Bronzefarbene, wasserhaltige Blättchen, die bei 100° unter Rotfärbung wasserfrei werden (FR., *C. r.* **150**, 1180; *Bl.* [4] **9**, 659). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

$C_6H_5\cdot N:N\cdot C_6H_3(CO_2H)\cdot Cl$

Methylester $C_{14}H_{11}O_2N_2Cl = C_6H_5\cdot N:N\cdot C_6H_3Cl\cdot CO_2\cdot CH_3$. Zur Bildung vgl. den Artikel 2-Benzolazo-5-chlor-benzoesäure im *Hptw. Bd. XVI, S. 229.* — Rote Nadeln. F: 64,5° (FREUNDLER, *Bl.* [4] **9**, 658).

3.3'-Dichlor-azobenzol-dicarbonsäure-(2.2') $C_{14}H_8O_4N_2Cl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man behandelt 6-Chlor-2-nitro-benzaldehyd mit Kaliumcyanid in wäßrig-alkoholischer Salzsäure unter Kühlung und erwärmt das Reaktionsprodukt mit konz. Salzsäure (D: 1,19) auf dem Wasserbad (REICH, MERKI, *Bl.* [4] **21**, 10). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 248—250° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Aceton, schwerer in Eisessig und Nitrobenzol, sehr schwer in Ligroin. — Wird durch siedendes Chinolin unter Abspaltung von CO_2 zersetzt. Liefert bei der Reduktion mit Zinnchlorür und alkoh. Salzsäure oder mit Wasserstoff in Gegenwart von Palladium in Alkohol die Verbindung $C_{14}H_6O_2N_2Cl_2$ (s. u.). Bei der Destillation mit Calciumhydroxyd entsteht 3.3'-Dichlor-azobenzol. — Löslich in heißer konzentrierter Schwefelsäure mit roter Farbe. — Silbersalz. Gelb.

$Cl\cdot C_6H_3(CO_2H)\cdot N:N\cdot C_6H_3(CO_2H)\cdot Cl$

Verbindung $C_{14}H_6O_2N_2Cl_2$. *B.* Durch Reduktion von 3.3'-Dichlor-azobenzol-dicarbonsäure-(2.2') mit Zinnchlorür und alkoh. Salzsäure oder mit Wasserstoff in Gegenwart von Palladium in Alkohol (REICH, MERKI, *Bl.* [4] **21**, 11). Aus 3.3'-Dichlor-hydrazobenzol-dicarbonsäure-(2.2')-diäthylester beim Behandeln mit wäßrig-alkoholischer Salzsäure (R., M., *Bl.* [4] **21**, 13). — Schwach gelbliche Nadeln (durch Sublimation). F: 347—348°. Löslich in heißem Nitrobenzol, Anilin und Phenylhydrazin, sehr schwer löslich oder unlöslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln; unlöslich in Salzsäure und siedender Alkalilauge; löslich in heißer konzentrierter Schwefelsäure mit roter Farbe.

Diäthylester $C_{18}H_{16}O_4N_2Cl_2 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot C_6H_3Cl\cdot N:N\cdot C_6H_3Cl\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz der 3.3'-Dichlor-azobenzol-dicarbonsäure-(2.2') und Äthyljodid in Benzol auf dem Wasserbad (REICH, MERKI, *Bl.* [4] **21**, 12). — Gelbe Krystalle (aus Ligroin). F: 125° bis 126°. Leicht löslich in heißem Alkohol, Äther, Benzol und Ligroin. — Wird durch Wasserstoff und Palladium in Alkohol zu 3.3'-Dichlor-hydrazobenzol-dicarbonsäure-(2.2')-diäthylester reduziert.

2-Benzolazo-3.5-dichlor-benzoesäure, 4.6-Dichlor-azobenzol-carbonsäure-(2) $C_{13}H_8O_2N_2Cl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Phenyl-3.5.7-trichlor-indazol bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig (FREUNDLER, *C. r.* **152**, 1257; *Bl.* [4] **9**, 782). Aus 2-Phenyl-5.7-dichlor-indazolon bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig (FR., *C. r.* **152**, 1257), mit alkal. Hypochlorit-Lösung oder mit Salpetersäure in essigsaurer Lösung (FR., *Bl.* [4] **9**, 783). Bei der Einw. von feuchtem Chlor auf 2-Phenyl-5-chlor-indazolon und auf 2-Phenyl-7-chlor-indazolon (FR., *C. r.* **152**, 1258). — Rote Prismen (aus Benzol). F: 142,5—143°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Liefert bei der Reduktion mit $Na_2S_2O_4$ Anilin und 3.5-Dichlor-2-amino-benzoesäure (FR., *C. r.* **152**, 1257; *Bl.* [4] **9**, 784). Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure + Alkohol 2-Phenyl-5.7-dichlor-indazolon (FR., *Bl.* [4] **9**, 739).

$C_6H_5\cdot N:N\cdot C_6H_2(CO_2H)(Cl)\cdot Cl$

2-Benzolazo-5-brom-benzoesäure, 4-Brom-azobenzol-carbonsäure-(2) $C_{13}H_9O_2N_2Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei einmonatiger Einw. von Nitrosobenzol auf 5-Brom-anthranilsäuremethylester in Eisessig bei Zimmertemperatur und nachfolgender Verseifung mit alkoh. Kalilauge (FREUNDLER, *Bl.* [4] **9**, 659). — Rubinrote Prismen (aus Methanol). F: 142—143°.

$C_6H_5\cdot N:N\cdot C_6H_3(CO_2H)\cdot Br$

[5-Nitro-benzoesäure]-⟨2 azo 4⟩-naphthol-(1), [Naphthol-(1)]-⟨4 azo 2⟩-[5-nitro-benzoesäure] $C_{17}H_{11}O_5N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotierter 5-Nitro-2-amino-benzoesäure und α-Naphthol in alkal. Lösung (BALY, TUCK, MARSDEN, *Soc.* **97**, 1502). — Braune Nadeln (aus Nitrobenzol). F: 303° (Zers.).

$HO\cdot C_{10}H_6\cdot N:N\cdot C_6H_3(CO_2H)\cdot NO_2$

3-Benzolazo-benzoesäuremethylester, Azobenzol-carbonsäure-(3)-methylester $C_{14}H_{12}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel (*S. 229*). *B.* Aus 3-Benzolazo-benzoesäure in Benzol bei nacheinanderfolgender Einw. von Phosphorpentachlorid und Methanol (DUVAL, *Bl.* [4] **11**, 19). — Orangerote Krystalle (aus Methanol). F: 59°; Kp_{12}: 209° (D., *Bl.* [4] **11**, 19). D^{50} (unterkühlt): 1,1480; $n_{670,8}^{50}$ (unterkühlt): 1,6247 (D., *Bl.* [4] **11**, 60; vgl. a. D., *C. r.* **153**, 875). Dichte und Brechungsindex einer Lösung in Benzol: D., *Bl.* [4] **11**, 57.

$CO_2 \cdot CH_3$ / $C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_4$

3-Benzolazo-benzoesäureäthylester, Azobenzol-carbonsäure-(3)-äthylester $C_{15}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 3-Benzolazo-benzoesäure in Benzol bei aufeinanderfolgender Einw. von Phosphorpentachlorid und Alkohol (DUVAL, *Bl.* [4] **11**, 19). — Orangerote Krystalle. F: 36°; Kp_{36}: 248° (D., *Bl.* [4] **11**, 19). D^{20} (unterkühlt): 1,1406; D^{30} (unterkühlt): 1,1324; D^{45}: 1,1198; $n_{670,8}^{20}$ (unterkühlt): 1,6202; $n_{670,8}^{30}$: (unterkühlt): 1,6166; $n_{670,8}^{45}$: 1,6088 (D., *Bl.* [4] **11**, 60; vgl. a. D., *C. r.* **153**, 875). Löslich in organischen Lösungsmitteln (D., *Bl.* [4] **11**, 19).

3-Benzolazo-benzoesäurepropylester, Azobenzol-carbonsäure-(3)-propylester $C_{16}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von Phosphorpentachlorid auf 3-Benzolazo-benzoesäure in Benzol und Umsetzung des entstandenen Säurechlorids mit Propylalkohol in Pyridin (DUVAL, *Bl.* [4] **11**, 20). — Rote Krystalle. F: 23°; Kp_{17}: 234° (D., *Bl.* [4] **11**, 20). D^{20} (unterkühlt): 1,1152; D^{30}: 1,1078; D^{45}: 1,0952; $n_{670,8}^{20}$ (unterkühlt): 1,6093; $n_{670,8}^{30}$: 1,6045; $n_{670,8}^{45}$: 1,5975 (D., *Bl.* [4] **11**, 60; vgl. a. D., *C. r.* **153**, 875). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln (D., *Bl.* [4] **11**, 20).

Benzoesäure-⟨3 azo 1⟩-naphthol-(2), [Naphthol-(2)]-⟨1 azo 3⟩-benzoesäure $C_{17}H_{12}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel (*S. 230*). Rote Nadeln (aus Eisessig). F: 242,5—243° (WOROSHZOW, Ж. **47**, 1718; *C.* **1916** II, 260; *A. ch.* [9] **7**, 90). Leicht löslich in Alkali und Essigsäure. — Bei der Einw. von $NaHSO_3$-Lösung entsteht das Natriumsalz des sauren Schwefligsäureesters des 2.2-Dioxy-1-[3-carboxy-phenylhydrazono]-1.2-dihydro-naphthalins (S. 205).

OH / CO_2H / N:N

Benzoesäure-⟨3 azo 4⟩-naphthol-(1), [Naphthol-(1)]-⟨4 azo 3⟩-benzoesäure $C_{17}H_{12}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotierter 3-Amino-benzoesäure und α-Naphthol (WOROSHZOW, Ж. **47**, 1717; *C.* **1916** II, 260; *A. ch.* [9] **7**, 87). — Dunkelbraune Krystalle (aus Alkohol). F: 238—239°. Löst sich in Alkali mit kirschroter, in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe. — Beim Erhitzen mit $NaHSO_3$-Lösung entsteht das Natriumsalz des sauren Schwefligsäureesters des 4.4-Dioxy-1-[3-carboxy-phenylhydrazono]-1.4-dihydro-naphthalins (S. 205).

CO_2H / HO· ·N:N·

Benzoesäure-⟨3 azo 4⟩-[1.5-dioxy-naphthalin], [1.5-Dioxy-naphthalin]-⟨4 azo 3⟩-benzoesäure $C_{17}H_{12}O_4N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotierter 3-Amino-benzoesäure und 1.5-Dioxy-naphthalin (O. FISCHER, BAUER, *J. pr.* [2] **95**, 266). — Grünglänzendes, tiefdunkelrotes Pulver (aus Eisessig). Löst sich in Ammoniak mit hellroter, in Natronlauge mit fuchsinroter, in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe. — Liefert bei der Reduktion 4-Amino-1.5-dioxy-naphthalin.

CO_2H / HO· ·N:N· / ·OH

4-Benzolazo-benzoesäure, Azobenzol-carbonsäure-(4) $C_{13}H_{10}O_2N_2$ = C_6H_5·N:N·C_6H_4·CO_2H (*S. 235*). *B.* Aus 4-Amino-benzoesäure und Nitrosobenzol in Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur (ANGELI, VALORI, *R. A. L.* [5] **22** I, 133). Aus der höherschmelzenden oder der niedrigerschmelzenden Form der Azoxybenzol-carbonsäure-(4) durch Reduktion mit Aluminiumamalgam bezw. Zinkstaub und Eisessig und nachfolgende Oxydation mit Chromtrioxyd oder Luft (A., V.). — Rote, goldlänzende Schuppen (aus Alkohol). F: 241°. — Liefert in Eisessig bei der Oxydation mit konz. Wasserstoffperoxyd die höherschmelzende und die niedrigerschmelzende Form der Azoxybenzol-carbonsäure-(4).

Äthylester $C_{15}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (*S. 235*). *B.* Beim Kochen von 4-Amino-benzoesäureäthylester mit Nitrosobenzol in Alkohol und Eisessig (WIELAND, *B.* **48**, 1112). Aus Hydrazobenzol-carbonsäure-(4)-äthylester durch Erhitzen mit Xylol im Einschlußrohr auf 160—170° (W.). — Rotgelbe Nadeln. F: 86—87°. — Wird durch Zinkstaub und Ammoniak zu Hydrazobenzol-carbonsäure-(4)-äthylester reduziert.

Propylester $C_{16}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz der Azobenzol-carbonsäure-(4) beim Erwärmen mit Propyljodid in Äther (DUVAL, *Bl.* [4] **11**, 20). Aus dem (nicht näher beschriebenen) Säurechlorid und Propylalkohol in Gegenwart von Pyridin (D.). — Rote Krystalle (aus Ligroin). F: 64°. D^{60} (unterkühlt): 1,0863 (D., *Bl.* [4] **11**, 60). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Ist im Vakuum nicht destillierbar.

Benzoesäure-⟨4 azo 4⟩-phenol, 4'-Oxy-azobenzol-carbonsäure-(4) $C_{13}H_{10}O_3N_2$ = HO·⟨ ⟩·N:N·⟨ ⟩·CO_2H. *B.* Beim Erwärmen der höherschmelzenden Form der Azoxybenzol-carbonsäure-(4) mit konz. Schwefelsäure auf 100° (ANGELI, VALORI, *R. A. L.* [5] **22 I**, 135). — Rötliche Krystalle (aus Alkohol). F: 266° (Zers.).

Benzoesäure-⟨4 azo 1⟩-naphthol-(2), [Naphthol-(2)]-⟨1 azo 4⟩-benzoesäure $C_{17}H_{12}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel (*S. 236*). Prismen (aus Eisessig). F: 301° (WOROSHZOW, Ж. **47**, 1721; *C.* **1916 II**, 260; *A. ch.* [9] **7**, 94). — Gibt beim Behandeln mit $NaHSO_3$-Lösung das Natriumsalz des sauren Schwefligsäureesters des 2.2-Dioxy-1-[4-carboxy-phenylhydrazono]-1.2-dihydro-naphthalins (S. 206). — Löslich in konz. Schwefelsäure mit blauvioletter Farbe.

OH · ⟨ ⟩·N:N·⟨ ⟩·CO_2H

Isobutylester $C_{21}H_{20}O_3N_2$ = HO·$C_{10}H_6$·N:N·C_6H_4·CO_2·CH_2·$CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Benzoesäure-⟨4 azo 1⟩-naphthol-(2) und Isobutylalkohol (BAYER & Co., D. R. P. 218389; *C.* **1910 I**, 782; *Frdl.* **9**, 973). — F: 157—158°. — Liefert beim Erwärmen mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure 4-Amino-benzoesäureisobutylester.

Benzoesäure-⟨4 azo 4⟩-naphthol-(1), [Naphthol-(1)]-⟨4 azo 4⟩-benzoesäure $C_{17}H_{12}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. Rote Krystalle (aus Alkohol). F: 273° (WOROSHZOW, Ж. **47**, 1720; *C.* **1916 II**, 260; *A. ch.* [9] **7**, 92). — Liefert bei der Einw. von $NaHSO_3$-Lösung das Natriumsalz des sauren Schwefligsäureesters des 4.4-Dioxy-1-[4-carboxy-phenylhydrazono]-1.4-dihydro-naphthalins (S. 206). — Löslich in konz. Schwefelsäure mit blauvioletter Farbe.

HO·⟨ ⟩·N:N·⟨ ⟩·CO_2H

[3-Nitro-benzoesäure]-⟨4 azo 4⟩-naphthol-(1), [Naphthol-(1)]-⟨4 azo 4⟩-[3-nitro-benzoesäure] $C_{17}H_{11}O_5N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotierter 3-Nitro-4-amino-benzoesäure und α-Naphthol in Natronlauge (BALY, TUCK, MARSDEN, *Soc.* **97**, 1501). — Rote mikroskopische Nadeln (aus Nitrobenzol). F: 313° (Zers.).

HO·⟨ ⟩·N:N·⟨ ⟩·CO_2H ; NO_2

2. Azoderivat der Phenylessigsäure $C_8H_8O_2$ = C_6H_5·CH_2·CO_2H.

4-Benzolazo-phenylessigsäurenitril, Azobenzol-essigsäure-(4)-nitril $C_{14}H_{11}N_3$ = C_6H_5·N:N·⟨ ⟩·CH_2·CN. *B.* Aus Nitrosobenzol und 4-Amino-phenylessigsäurenitril in Eisessig (ANGELI, *R. A. L.* [5] **24 I**, 1189). — Orangerote Blätter. F: 127°. — Liefert in Eisessig bei der Oxydation mit konz. Wasserstoffperoxyd die höherschmelzende und die niedrigerschmelzende Form des Azoxybenzol-essigsäure-(4)-nitrils.

b) Azoderivate der Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-10}O_2$.

Azoderivate der Zimtsäure $C_9H_8O_2$ = C_6H_5·CH:CH·CO_2H.

m.m'-Azozimtsäure $C_{18}H_{14}O_4N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus m.m'-Azoxyphenylpropiolsäure durch Reduktion mit Natriumamalgam in Sodalösung (REICH, XIENZOPOLSKA, *Bl.* [4] **19**, 151). — Goldgelbe Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 168—169°. Löslich in heißer konzentrierter Schwefelsäure mit gelber Farbe.

⟨ ⟩·N:N·⟨ ⟩ ; HO_2C·CH:CH   CH:CH·CO_2H

[Zimtsäure-akt.-amylester]-⟨4 azo 4⟩-phenetol, Phenetol-⟨4 azo 4⟩-[zimtsäure-akt.-amylester] $C_{22}H_{26}O_3N_2$ = C_2H_5·O·⟨ ⟩·N:N·⟨ ⟩·CH:CH·CO_2·CH_2·$CH(CH_3)$·C_2H_5. Optisches Verhalten der krystallinisch-flüssigen Phasen: VORLÄNDER, HUTH, *Ph. Ch.* **75**, 648.

c) Azoderivate der Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-16}O_2$.

3.3'-Dimethyl-diphenylessigsäure-4.4'-bis-[⟨azo 1⟩-naphthol-(2)] $C_{36}H_{28}O_4N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotierter 4.4'-Diamino-3.3'-dimethyl-diphenylessigsäure und β-Naphthol in Natronlauge (HELLER, *A.* **375**, 273). — Wurde nicht ganz rein erhalten. Grünliche Krystalle (aus Toluol + Eisessig). F: ca. 195°.

[OH · ⟨ ⟩·N:N·⟨ ⟩— ; CH_3 $]_2$ CH·CO_2H

2. Azoderivate der Dicarbonsäuren.

Azoderivate der Dicarbonsäuren $C_8H_6O_4$.

1. ***Azoderivate der Phthalsäure*** $C_8H_6O_4 = C_6H_4(CO_2H)_2$.

Azobenzol-tetracarbonsäure-(2.3.2'.3'), 3.3'-Azophthalsäure $C_{16}H_{10}O_8N_2$, s. nebenstehende Formel (*S. 242*). Beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure oder besser beim Kochen mit konz. Zinnchlorür-Lösung entsteht das Anhydrid der Benzidin-tetracarbonsäure-(2.3.2'.3') $O<{}^{CO}_{CO}>C_6H_2(NH_2)\cdot C_6H_2(NH_2)<{}^{CO}_{CO}>O$ (*Hptw.*, Syst. No. 2933) (CLAUS, HEMMANN, *B.* **16**, 1759).

HO_2C CO_2H HO_2C CO_2H — C_6H_3—N:N—C_6H_3

Azobenzol-tetracarbonsäure-(3.4.3'.4'), 4.4'-Azophthalsäure $C_{16}H_{10}O_8N_2$, s. nebenstehende Formel (*S. 243*). *B.* Durch 10-stdg. Erhitzen von 4-Nitro-phthalsäure mit alkoh. Kalilauge auf dem Wasserbad (GOLDBERGER, *M.* **37**, 57).

$HO_2C\cdot C_6H_3(CO_2H)\cdot N:N\cdot C_6H_3(CO_2H)\cdot CO_2H$

Tetramethylester $C_{20}H_{18}O_8N_2 = (CH_3\cdot O_2C)_2C_6H_3\cdot N:N\cdot C_6H_3(CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von 4.4'-Azophthalsäure mit methylalkoholischer Salzsäure (GOLDBERGER, *M.* **37**, 57). — Gelbrote Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 124—126°.

2. ***Azoderivate der Isophthalsäure*** $C_8H_6O_4 = C_6H_4(CO_2H)_2$.

Azobenzol-tetracarbonsäure-(3.5.3'.5'), 5.5'-Azoisophthalsäure $C_{16}H_{10}O_8N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5-Nitro-isophthalsäure bei der Reduktion mit Natriumamalgam oder Zinkstaub in Natronlauge oder bei der elektrolytischen Reduktion in Natronlauge an einer Nickel-Kathode (R. MEYER, WESCHE, *B.* **50**, 444, 446). — Rotgelbe Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). Färbt sich von 300° ab dunkler und wird bei 390° schwarz. — Gibt beim Kochen mit Zinn und alkoh. Salzsäure Benzidin-tetracarbonsäure-(2.6.2'.6'). — $Na_4C_{16}H_6O_8N_2 + 10H_2O$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). Gibt bis 300° das Krystallwasser trotz beginnender Zersetzung nicht völlig ab.

$(HO_2C)_2C_6H_3\cdot N:N\cdot C_6H_3(CO_2H)_2$

Tetramethylester $C_{20}H_{18}O_8N_2 = (CH_3\cdot O_2C)_2C_6H_3\cdot N:N\cdot C_6H_3(CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Behandeln von Azobenzol-tetracarbonsäure-(3.5.3'.5') mit methylalkoholischer Salzsäure (R. MEYER, WESCHE, *B.* **50**, 445). — Rotgelbe Prismen. F: 223—224°.

3. ***Azoderivat der Terephthalsäure*** $C_8H_6O_4 = C_6H_4(CO_2H)_2$.

Terephthalsäuredimethylester-⟨2 azo 1⟩-naphthol-(2), [Naphthol-(2)]-⟨1 azo 2⟩-terephthalsäure-dimethylester $C_{20}H_{16}O_5N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem Amino-terephthalsäuredimethylester und β-Naphthol in alkal. Lösung (KAUFFMANN, WEISSEL, *A.* **393**, 25). — Ziegelrote Nädelchen (aus Eisessig). Zersetzt sich beim Erhitzen. Sehr schwer löslich in organischen Lösungsmitteln. Löslich in konz. Schwefelsäure mit purpurroter Farbe.

$HO\cdot C_{10}H_6\cdot N:N\cdot C_6H_3(CO_2\cdot CH_3)_2$

G. Azoderivate der Oxy-carbonsäuren.

1. Azoderivate der Oxy-carbonsäuren mit 3 Sauerstoffatomen.

a) Azoderivate der Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-8}O_3$.

1. Azoderivate der Oxy-carbonsäuren $C_7H_6O_3$.

1. ***Azoderivate der 2-Oxy-benzoesäure (Salicylsäure)*** $C_7H_6O_3 = HO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$.

5-Benzolazo-salicylsäure, 4-Oxy-azobenzol-carbonsäure-(3) $C_{13}H_{10}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel (*S. 245*). Liefert mit Na_2SO_3- oder $NaHSO_3$-Lösung beim Kochen oder beim Erhitzen im Einschlußrohr auf 125—130° 5-Amino-x-sulfo-salicylsäure (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 772) und andere Produkte (LEPETIT, LEVI, *G.* **41** I, 685).

$C_6H_5\cdot N:N\cdot C_6H_3(CO_2H)\cdot OH$

[4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 5⟩-salicylsäure, 4'-Nitro-4-oxy-azobenzol-carbonsäure-(3), Alizaringelb R $C_{13}H_9O_5N_3$, s. nebenstehende Formel (*S. 247*). Absorptionsspektrum der freien Säure und ihres Kaliumsalzes in alkoh. Lösung im sichtbaren Gebiet: SIRCAR, *Soc.* **109**, 766, 767. — Liefert beim Kochen mit Na_2SO_3-Lösung 4-Nitro-anilin, Anilin-⟨4azo5⟩-salicylsäure, 5-Amino-x-sulfo-salicylsäure (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 772) und andere Produkte; bei entsprechender Behandlung mit $NaHSO_3$-Lösung ließ sich Anilin-⟨4azo5⟩-salicylsäure nicht isolieren (LEPETIT, LEVI, *G.* **41** I, 677). — $Al(C_{13}H_8O_5N_3)_3$. Roter Niederschlag. Löslich in Alkalien und Ammoniak mit blutroter Farbe (MÖHLAU, *B.* **46**, 454). — $Al_2Ca_3(C_{13}H_7O_5N_3)_6$. Braunrotes Pulver (M.). — $Cr(C_{13}H_8O_5N_3)_3$. Braunes bis braunrotes Pulver (M.). — $Cr_2Ca_3(C_{13}H_7O_5N_3)_6$. Braunes Pulver (M.). — $Fe(C_{13}H_8O_5N_3)_3$. Braunschwarzes Pulver (M.). — $Fe_2Ca_3(C_{13}H_7O_5N_3)_6$. Braunschwarzes Pulver. — Verhalten dieser Salze gegen Salzsäure und gegen Natronlauge: M., *B.* **46**, 450.

$O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_3(CO_2H)\cdot OH$

m-Xylol-⟨4 azo 5⟩-salicylsäure, 4'-Oxy-2.4-dimethyl-azobenzol-carbonsäure-(3') $C_{15}H_{14}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Salicylsäure und diazotiertem m-Xylidin in alkal. Lösung (SIRCAR, WATSON, *C.* **1913** I, 861). — Orangegelbe Nädelchen (aus verd. Alkohol). F: 201°. Leicht löslich in Äther, Alkohol, Benzol, Aceton, Chloroform und Eisessig, schwer in Ligroin, unlöslich in kaltem, sehr schwer löslich in siedendem Wasser; löslich in Alkalien mit orangegelber, in konz. Schwefelsäure mit blutroter Farbe. — Färbt ungebeizte Wolle gelb, mit Chrom gebeizte Wolle braun. — Natriumsalz. Gelbe Nadeln.

$CH_3\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot N:N\cdot C_6H_3(CO_2H)\cdot OH$

[4-Nitro-naphthalin]-⟨1 azo 5⟩-salicylsäure $C_{17}H_{11}O_5N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem 4-Nitro-naphthyl-amin-(1) und Salicylsäure in alkal. Lösung (SIRCAR, *Soc.* **109**, 773). — Gelbrote Nadeln (aus Nitrobenzol). F: 222—223°. Absorptionsspektrum der freien Säure und ihres Kaliumsalzes in alkoh. Lösung im sichtbaren Gebiet: S., *Soc.* **109**, 766, 767. Ziemlich leicht löslich in Chloroform, Alkohol, Äther, Eisessig und Benzol, unlöslich in Wasser und kalter verdünnter Alkalilauge; löslich in siedenden Alkalien mit tiefroter, in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe. — Färbt Wolle orangegelb.

$O_2N\cdot C_{10}H_6\cdot N:N\cdot C_6H_3(CO_2H)\cdot OH$

[Naphthol-(2)]-⟨1 azo 5⟩-salicylsäure, Salicylsäure-⟨5 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{17}H_{12}O_4N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotierter 5-Amino-salicylsäure und β-Naphthol in alkal. Lösung (MELDOLA, FOSTER, BRIGHTMAN, *Soc.* **111**, 538). — Dunkelrotes amorphes Pulver. F: 245° (Zers.). Fast unlöslich in siedendem Alkohol. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe.

$HO\cdot C_{10}H_6\cdot N:N\cdot C_6H_3(CO_2H)\cdot OH$

Benzol-⟨1 azo 1⟩-benzol-⟨4 azo 5⟩-salicylsäure $C_{19}H_{14}O_3N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kuppeln von diazotiertem 4-Amino-azobenzol mit Salicylsäure in alkal. Lösung (SIRCAR, WATSON, *C.* **1913** I, 861). — Gelblichbraunes Pulver (aus Alkohol). F: 248—250°. Mäßig löslich in Alkohol, Aceton, Benzol, Eisessig und Chloroform, unlöslich in Wasser; löslich in Alkalien mit weinroter, in konz. Schwefelsäure mit dunkelvioletter Farbe. — Färbt ungebeizte Wolle gelb, mit Chrom gebeizte Wolle braun.

$C_6H_5\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_3(CO_2H)\cdot OH$

[Naphthol-(2)]-⟨1 azo 5⟩-[3-chlor-salicylsäure], [3-Chlor-salicylsäure]-⟨5 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{17}H_{11}O_4N_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotierter 3-Chlor-5-amino-salicylsäure und β-Naphthol in alkal. Lösung (MELDOLA, FOSTER, BRIGHTMAN, *Soc.* **111**, 543). — Dunkelrotes amorphes Pulver. F: 287° (Zers.). Sehr schwer löslich in Alkohol und Eisessig. Löslich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe.

$HO\cdot C_{10}H_6\cdot N:N\cdot C_6H_2Cl(CO_2H)\cdot OH$

2. ***Azoderivate der 3-Oxy-benzoesäure*** $C_7H_6O_3 = HO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$.

2-Benzolazo-5-chlor-3-benzoyloxy-benzoesäuremethyl-ester, 4-Chlor-6-benzoyloxy-azobenzol-carbonsäure-(2)-methylester $C_{21}H_{15}O_4N_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus der Verbindung $C_{14}H_{11}O_3N_2Cl$ (s. bei 5-Chlor-anthranilsäuremethylester, Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 548) und Benzoylchlorid in Gegenwart von Pyridin (FREUNDLER, *C. r.* **150**, 1180). — Rote Blättchen. F: 166°.

$C_6H_5\cdot N:N\cdot C_6H_2Cl(CO_2\cdot CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$

[3-Oxy-benzoesäure]-⟨4 azo 1⟩-naphthol-(2), [Naphthol-(2)]-⟨1 azo 4⟩-[3-oxy-benzoesäure] $C_{17}H_{12}O_4N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus β-Naphthol und diazotierter 4-Amino-3-oxy-benzoesäure in alkal. Lösung (MELLET, *Ch. Z.* **34**, 1073). — Rot. Unlöslich in Wasser. Leicht löslich in Alkalien mit violetter Farbe; die alkal. Lösung gibt beim Ansäuern eine unbeständige rote kolloidale Lösung.

$HO\cdot C_{10}H_6\cdot N:N\cdot C_6H_3(OH)\cdot CO_2H$

3. ***Azoderivat der 4-Oxy-benzoesäure*** $C_7H_6O_3 = HO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$.

Toluol-⟨2 azo 5⟩-toluol-⟨2 azo 3⟩-[4-oxy-benzoesäureäthylester] $C_{23}H_{22}O_3N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem 4′-Amino-2.3′-dimethyl-azobenzol und 4-Oxy-benzoesäureäthylester in Sodalösung (ZINK, D. R. P. 262476; *C.* **1913** II, 554; *Frdl.* **11**, 1178). — Rostbraunes Pulver. Löslich in Alkohol, Äther und fetten Ölen mit gelbbrauner Farbe; unlöslich in Wasser.

2. **Azoderivat der 2-Oxy-4-methyl-benzoesäure** $C_8H_8O_3 = HO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CO_2H$.

5-Benzolazo-2-oxy-4-methyl-benzoesäureäthylester, 4-Oxy-2-methyl-azobenzol-carbonsäure-(5)-äthylester $C_{16}H_{16}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus m-Kresotinsäure-äthylester und Benzoldiazoniumchlorid in Sodalösung (v. AUWERS, MICHAELIS, *B.* **47**, 1296). — Orangegelbe Nädelchen (aus Alkohol). Leicht löslich in kaltem Eisessig, heißem Alkohol, Ligroin und Petroläther.

b) Azoderivate der Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-14}O_3$.

Azoderivate der Oxy-carbonsäuren $C_{11}H_8O_3$.

1. ***Azoderivate der 1-Oxy-naphthoesäure-(2)*** $C_{11}H_8O_3 = HO\cdot C_{10}H_6\cdot CO_2H$.

[4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-[1-oxy-naphthoesäure-(2)] $C_{17}H_{11}O_5N_3$, s. nebenstehende Formel *(S. 260)*. Absorptionsspektrum der freien Säure und ihres Kaliumsalzes in alkoh. Lösung im sichtbaren Gebiet: SIRCAR, *Soc.* **109**, 766, 767.

m-Xylol-⟨4 azo 4⟩-[1-oxy-naphthoesäure-(2)] $C_{19}H_{16}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kuppeln von diazotiertem 4-Amino-m-xylol mit 1-Oxy-naphthoesäure-(2) in alkal. Lösung (SIRCAR, WATSON, *C.* **1913** I, 861). — Gelblichbraune Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 180°. Leicht löslich in Äther, Alkohol, Benzol, Ligroin, Aceton, Chloroform und Eisessig, unlöslich in Wasser; löslich in Alkalilaugen mit roter, in konz. Schwefelsäure mit dunkelvioletter Farbe. — Färbt ungebeizte Wolle orangegelb, mit Chrom gebeizte Wolle braun. — Natriumsalz. Bräunlichgelbe Nadeln (aus Wasser).

Phenetol-⟨4 azo 4⟩-[1-oxy-naphthoesäure-(2)] $C_{19}H_{16}O_4N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kuppeln von diazotiertem p-Phenetidin mit 1-Oxy-naphthoesäure-(2) in alkal. Lösung (SIRCAR, WATSON, *C.* **1913** I, 861). — Gelblichbraune Nadeln (aus Alkohol). F: 198,5°. Leicht löslich in siedendem Alkohol, Äther, Aceton und Eisessig, schwer in Benzol und Chloroform, unlöslich in Ligroin und Wasser; löslich in Alkalilaugen mit roter, in konz. Schwefelsäure mit dunkelvioletter Farbe. — Färbt ungebeizte Wolle bräunlichgelb, mit Chrom gebeizte Wolle braun.

Benzol-⟨1 azo 1⟩-benzol-⟨4 azo 4⟩-[1-oxy-naphthoesäure-(2)] $C_{23}H_{16}O_3N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kuppeln von diazotiertem 4-Amino-azobenzol mit 1-Oxy-naphthoesäure-(2) in alkal. Lösung (SIRCAR, WATSON, *C.* **1913** I, 861). — Dunkelbraunes Pulver (aus Alkohol). F: 200—205°. Mäßig löslich in Alkohol, Aceton, Chloroform, Benzol und Eisessig, unlöslich in Wasser. Löslich in Alkalien mit kastanienbrauner, in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe. — Färbt ungebeizte Wolle rötlichbraun, mit Chrom gebeizte Wolle bräunlich weinrot.

Diphenyl-4.4′-bis-[⟨azo 4⟩-1-oxy-naphthoesäure-(2)] $C_{34}H_{22}O_6N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kuppeln von diazotiertem Benzidin mit 1-Oxy-naphthoesäure-(2) in alkal. Lösung (SIRCAR, WATSON, *C.* **1913** I, 861). — Bräunlichschwarzes Pulver. Schmilzt nicht bis 275°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton,

Nitrobenzol und Eisessig, schwer in Benzol, unlöslich in Wasser und Ligroin; löslich in Alkalilaugen mit rotvioletter, in konz. Schwefelsäure mit dunkelblauer Farbe. — Färbt ungebeizte Wolle und Baumwolle purpurbraun, nach dem Beizen mit Chrom dunkelbraun.

2. ***Azoderivate der 3-Oxy-naphthoesäure-(2)*** $C_{11}H_8O_3 = HO \cdot C_{10}H_6 \cdot CO_2H$.

[3-Nitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-[3-oxy-naphthoesäure-(2)] $C_{17}H_{11}O_5N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem 3-Nitroanilin und 3-Oxy-naphthoesäure-(2) in alkal. Lösung (SIRCAR, WATSON, *C.* **1913** II, 1260). — Rote Nadeln (aus Nitrobenzol). Schmilzt nicht bis 275°. Leicht löslich in Nitrobenzol, löslich in Benzol, sehr schwer löslich in Methanol, Alkohol, Eisessig, Aceton, Chloroform und Ligroin, unlöslich in Äther und Wasser; löslich in Ätzalkalien und konz. Schwefelsäure mit roter Farbe. — Färbt ungebeizte und chromgebeizte Wolle feurigrot.

[4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-[3-oxy-naphthoesäure-(2)] $C_{17}H_{11}O_5N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem 4-Nitroanilin und 3-Oxy-naphthoesäure-(2) in alkal. Lösung (SIRCAR, WATSON, *C.* **1913** II, 1260). — Rote Nädelchen (aus Nitrobenzol). Schmilzt nicht bis 285°. Leicht löslich in Nitrobenzol, schwer in Chloroform, Aceton und Benzol, sehr schwer in Methanol, Alkohol und Eisessig, unlöslich in Äther, Ligroin und Wasser; löslich in siedenden Alkalilaugen mit blauvioletter, in konz. Schwefelsäure mit tiefroter Farbe. — Färbt ungebeizte und chromgebeizte Wolle bräunlichrot.

m-Xylol-⟨4 azo 4⟩-[3-oxy-naphthoesäure-(2)] $C_{19}H_{16}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem 4-Amino-m-xylol und 3-Oxy-naphthoesäure-(2) in alkal. Lösung (SIRCAR, WATSON, *C.* **1913** II, 1260). — Tiefrote Nadeln (aus Eisessig). F: 240—242°. Leicht löslich in Eisessig, Chloroform, Alkohol und Nitrobenzol, löslich in Benzol, Aceton und Methanol, unlöslich in siedendem Wasser, Äther und Ligroin; löslich in warmen Alkalilaugen mit roter, in konz. Schwefelsäure mit fuchsinroter Farbe. — Färbt ungebeizte und chromgebeizte Wolle kirschrot.

4-α-Naphthalinazo-3-oxy-naphthoesäure-(2) $C_{21}H_{14}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 261)*. Grünlichrote Prismen (aus Eisessig). F: 236° (SIRCAR, WATSON, *C.* **1913** II, 1260). Leicht löslich in Chloroform, Nitrobenzol und Aceton, löslich in Alkohol und Methanol, unlöslich in Ligroin und Wasser; schwer löslich in siedenden Alkalilaugen mit roter Farbe. — Färbt ungebeizte Wolle rötlichbraun, chromgebeizte dunkelbraun.

Phenetol-⟨4 azo 4⟩-[3-oxy-naphthoesäure-(2)] $C_{19}H_{16}O_4N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem p-Phenetidin und 3-Oxy-naphthoesäure-(2) in alkal. Lösung (SIRCAR, WATSON, *C.* **1913** II, 1260). — Tiefrote Nadeln mit grünem Glanz (aus Eisessig). F: 231°. Löslich in Eisessig, Benzol, Toluol, Chloroform, Aceton und Nitrobenzol, schwer löslich in Alkohol und Methanol, unlöslich in siedendem Wasser, Äther und Ligroin; schwer löslich in siedenden Alkalilaugen mit orangeroter Farbe, leicht in konz. Schwefelsäure mit fuchsinroter Farbe. — Färbt ungebeizte und chromgebeizte Wolle weinrot.

Benzol-⟨1 azo 1⟩-benzol-⟨4 azo 4⟩-[3-oxy-naphthoesäure-(2)] $C_{23}H_{16}O_3N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem 4-Amino-azobenzol und 3-Oxy-naphthoesäure-(2) in alkal. Lösung (SIRCAR, WATSON, *C.* **1913** II, 1260). — Fuchsinrote Nadeln mit grünem Glanz (aus Benzol). Schmilzt nicht bis 275°. Löslich in Benzol, Chloroform, Eisessig und Aceton, schwer löslich in Methanol und Alkohol, unlöslich in siedendem Wasser, Äther und Ligroin; löslich in Ätzalkalien mit violetter, in konz. Schwefelsäure mit tiefgrüner Farbe. — Färbt ungebeizte oder chromgebeizte Wolle bräunlichpurpurn.

Diphenyl-4.4'-bis-[⟨azo 4⟩-3-oxy-naphthoesäure-(2)] $C_{34}H_{22}O_6N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem Benzidin und 3-Oxy-naphthoesäure-(2) in alkal. Lösung (SIRCAR, WATSON, *C.* **1913** II, 1260). — Natriumsalz. Grünliches Pulver. Unlöslich in Wasser und siedenden Alkalien. Löslich in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe. Läßt sich durch Mineralsäuren nicht in die freie Säure überführen. — Färbt ungebeizte und chromgebeizte Wolle purpurrot.

2. Azoderivate der Oxy-carbonsäuren mit 4 Sauerstoffatomen.

4.5.4'.5' - Tetramethoxy - azobenzol - dicarbonsäure-(2.2') $C_{18}H_{18}O_8N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 6-Nitro-3.4-dimethoxy-mandelsäure beim Erhitzen mit Nitrobenzol (G. M. ROBINSON, R. ROBINSON, *Soc.* **107**, 1755) oder mit Natronlauge (G. M. R., *Soc.* **111**, 121). — Hämatitähnliche Blättchen (aus Eisessig). F: 274° (Zers.). Sehr schwer löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln außer Nitrobenzol; leicht löslich in Sodalösung mit braungelber Farbe (R., R.). — Beim Behandeln mit Salpetersäure (D: 1,45) entsteht 6.6'-Dinitro-3.4.3'.4'-tetramethoxy-azobenzol (R., R.). — Löslich in konz. Schwefelsäure in blauer Farbe (R., R.).

H. Azoderivate der Oxo-carbonsäuren.

[4 - Nitro - benzol] - ⟨1 azo 3⟩ - [1.3 - dimethyl - cyclobutandion - (2.4) - carbonsäure-(1)-äthylester] $C_{15}H_{15}O_6N_3 = \frac{C_2H_5 \cdot O_2C}{CH_3}>C<\frac{CO}{CO}>C<\frac{N:N \cdot C_6H_4 \cdot NO_2}{CH_3}$. *B.* Aus 4-Nitro-benzoldiazoniumacetat und 1.3-Dimethyl-cyclobutandion-(2.4)-carbonsäure-(1)-äthylester in verd. Natronlauge unter Kühlung (SCHROETER, *B.* **49**, 2724). — Krystalle (aus Äther + Chloroform). F: 152—153,5°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff. — Verpufft beim Erhitzen auf dem Platinblech. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser. Löst sich in wäßrig-alkoholischer Natronlauge mit roter Farbe unter Bildung von α-[4-Nitro-benzolazo]-α.α'-dimethyl-aceton-α.α'-dicarbonsäure-α'-äthylester (S. 226).

I. Azoderivate der Sulfonsäuren.

1. Azoderivate der Monosulfonsäuren.

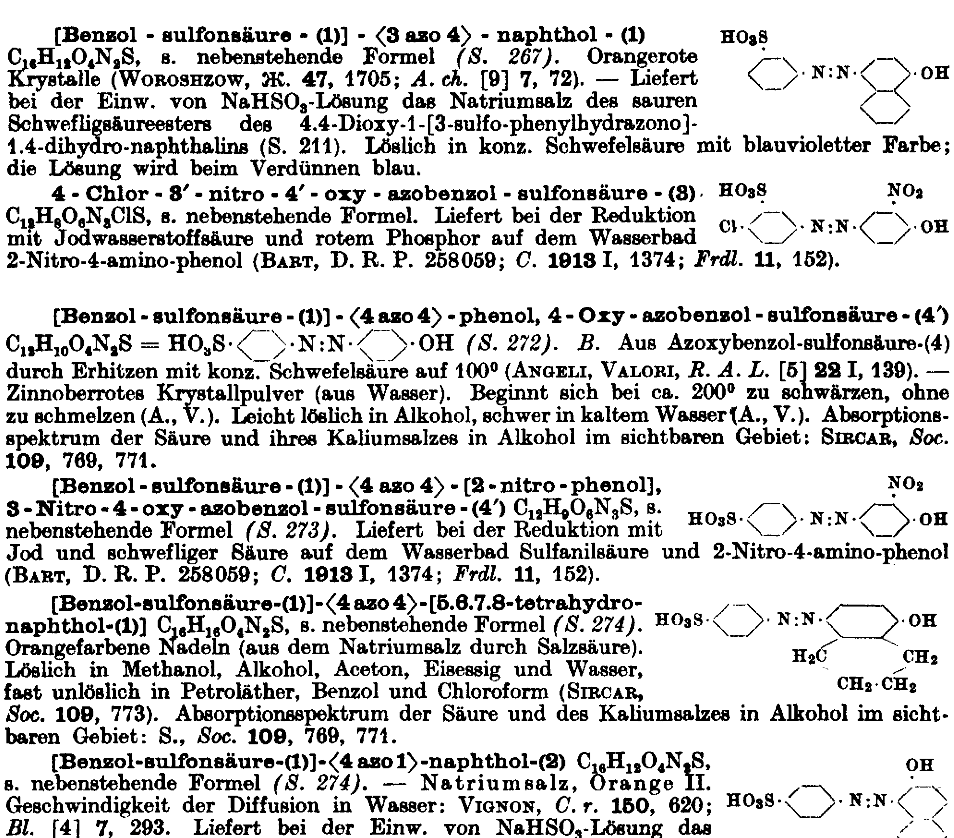
a) Azoderivate der Monosulfonsäuren $C_nH_{2n-6}O_3S$.

1. Azoderivate der Benzolsulfonsäure $C_6H_6O_3S = C_6H_5 \cdot SO_3H$.

[Benzol - sulfonsäure - (1)] - ⟨2 azo 1⟩ - naphthol - (2) $C_{16}H_{12}O_4N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotierter Anilin-sulfonsäure-(2) und Natrium-β-naphtholat (WOROSHZOW, Ж. **47**, 1703; *A. ch.* [9] **7**, 70). — Ziegelrote Täfelchen (aus Wasser). — Liefert bei der Einw. von $NaHSO_3$-Lösung das Natriumsalz des sauren Schwefligsäureesters des 2.2-Dioxy-1-[2-sulfo-phenylhydrazono]-1.2-dihydro-naphthalins (S. 210). Löslich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe; die Lösung wird beim Verdünnen braun; löslich in Natronlauge und Sodalösung mit tiefroter Farbe.

[Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨2 azo 4⟩-naphthol-(1) $C_{16}H_{12}O_4N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotierter Anilin-sulfonsäure-(2) und Natrium-α-naphtholat (WOROSHZOW, Ж. **47**, 1702; *A. ch.* [9] **7**, 67). — Orangefarbene Nadeln (aus Wasser). — Liefert bei der Einw. von $NaHSO_3$-Lösung das Natriumsalz des sauren Schwefligsäureesters des 4.4-Dioxy-1-[2-sulfo-phenylhydrazono]-1.4-dihydro-naphthalins (S. 211). Löslich in konz. Schwefelsäure mit himbeerroter Farbe; die Lösung wird beim Verdünnen erst rot, dann dunkelbraun.

[Benzol - sulfonsäure - (1)] - ⟨3 azo 1⟩ - naphthol - (2) $C_{16}H_{12}O_4N_2S$, s. nebenstehende Formel (*S. 267*). Liefert bei der Einw. von $NaHSO_3$-Lösung das Natriumsalz des sauren Schwefligsäureesters des 2.2-Dioxy-1-[3-sulfo-phenylhydrazono]-1.2-dihydro-naphthalins (S. 211) (WOROSHZOW, Ж. **47**, 1707; *A. ch.* [9] **7**, 75). Löslich in konz. Schwefelsäure mit hellroter Farbe; die Lösung wird beim Verdünnen erst orange, dann rotbraun.



[Benzol - sulfonsäure - (1)] - ⟨3 azo 4⟩ - naphthol - (1) $C_{16}H_{12}O_4N_2S$, s. nebenstehende Formel *(S. 267)*. Orangerote Krystalle (WOROSHZOW, Ж. **47**, 1705; *A. ch.* [9] **7**, 72). — Liefert bei der Einw. von $NaHSO_3$-Lösung das Natriumsalz des sauren Schwefligsäureesters des 4.4-Dioxy-1-[3-sulfo-phenylhydrazono]-1.4-dihydro-naphthalins (S. 211). Löslich in konz. Schwefelsäure mit blauvioletter Farbe; die Lösung wird beim Verdünnen blau.

4 - Chlor - 3′ - nitro - 4′ - oxy - azobenzol - sulfonsäure - (3) $C_{12}H_8O_6N_3ClS$, s. nebenstehende Formel. Liefert bei der Reduktion mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor auf dem Wasserbad 2-Nitro-4-amino-phenol (BART, D. R. P. 258059; *C.* **1913** I, 1374; *Frdl.* **11**, 152).

[Benzol - sulfonsäure - (1)] - ⟨4 azo 4⟩ - phenol, 4 - Oxy - azobenzol - sulfonsäure - (4′) $C_{12}H_{10}O_4N_2S = HO_3S\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot OH$ *(S. 272)*. *B.* Aus Azoxybenzol-sulfonsäure-(4) durch Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 100° (ANGELI, VALORI, *R. A. L.* [5] **22** I, 139). — Zinnoberrotes Krystallpulver (aus Wasser). Beginnt sich bei ca. 200° zu schwärzen, ohne zu schmelzen (A., V.). Leicht löslich in Alkohol, schwer in kaltem Wasser (A., V.). Absorptionsspektrum der Säure und ihres Kaliumsalzes in Alkohol im sichtbaren Gebiet: SIRCAR, *Soc.* **109**, 769, 771.

[Benzol - sulfonsäure - (1)] - ⟨4 azo 4⟩ - [2 - nitro - phenol], 3 - Nitro - 4 - oxy - azobenzol - sulfonsäure - (4′) $C_{12}H_9O_6N_3S$, s. nebenstehende Formel *(S. 273)*. Liefert bei der Reduktion mit Jod und schwefliger Säure auf dem Wasserbad Sulfanilsäure und 2-Nitro-4-amino-phenol (BART, D. R. P. 258059; *C.* **1913** I, 1374; *Frdl.* **11**, 152).

[Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 4⟩-[5.6.7.8-tetrahydro-naphthol-(1)] $C_{16}H_{16}O_4N_2S$, s. nebenstehende Formel *(S. 274)*. Orangefarbene Nadeln (aus dem Natriumsalz durch Salzsäure). Löslich in Methanol, Alkohol, Aceton, Eisessig und Wasser, fast unlöslich in Petroläther, Benzol und Chloroform (SIRCAR, *Soc.* **109**, 773). Absorptionsspektrum der Säure und des Kaliumsalzes in Alkohol im sichtbaren Gebiet: S., *Soc.* **109**, 769, 771.

[Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{16}H_{12}O_4N_2S$, s. nebenstehende Formel *(S. 274)*. — **Natriumsalz, Orange II.** Geschwindigkeit der Diffusion in Wasser: VIGNON, *C. r.* **150**, 620; *Bl.* [4] **7**, 293. Liefert bei der Einw. von $NaHSO_3$-Lösung das Natriumsalz des sauren Schwefligsäureesters des 2.2-Dioxy-1-[4-sulfo-phenylhydrazono]-1.2-dihydro-naphthalins (S. 211) (WOROSHZOW, Ж. **47**, 1710; *A. ch.* [9] **7**, 79). Liefert bei der Einw. von Bacillus coli, Bacillus typhi und Bacillus proteus Sulfanilsäure (SISLEY, PORCHER, PANISSET, *C. r.* **152**, 1794). — **Salz des Biguanids** $C_2H_7N_5 + 2C_{16}H_{12}O_4N_2S$. Krystalle (RADLBERGER, *H.* **68**, 393).

[Benzol - sulfonsäure - (1)] - ⟨4 azo 4⟩ - naphthol - (1) $C_{16}H_{12}O_4N_2S$, s. nebenstehende Formel *(S. 275)*. Absorptionsspektrum der Säure und des Kaliumsalzes in Alkohol im sichtbaren Gebiet: SIRCAR, *Soc.* **109**, 769, 771. Verhalten als Indicator (α-Naphtholorange): KOLTHOFF, Säure-Basenindicatoren [Berlin 1932], S. 152. — **Natriumsalz, Orange I.** Lichtabsorption in wäßr. Lösung zwischen 800 und 200 mμ: MASSOL, FAUCON, *Bl.* [4] **13**, 700, 703; **15**, 148. Farben verschiedener Lösungen: WOROSHZOW, Ж. **42**, 1460; *C.* **1911** II, 611; vgl. auch DEHN, *Am. Soc.* **39**, 1342; MICHAELIS, RONA, *Bio. Z.* **23**, 64. Liefert bei der Einw. von $NaHSO_3$-Lösung das Natriumsalz des sauren Schwefligsäureesters des 4.4-Dioxy-1-[4-sulfo-phenylhydrazono]-1.4-dihydro-naphthalins (S. 211) (W., Ж. **47**, 1709; *A. ch.* [9] **7**, 77). Gibt bei der Einw. von Benzolsulfinsäure in Wasser Sulfanilsäure und eine bei 203° schmelzende Verbindung [Bis-benzolsulfo-Derivat des 4-Amino-naphthols-(1)?]; bei der Einw. von p-Toluolsulfinsäure erhält man Sulfanilsäure und eine bei 211—212° schmelzende Verbindung [Bis-p-toluolsulfo-Derivat des 4-Amino-naphthols-(1)?] (KALLE & Co., D. R. P. 285501; *C.* **1915** II, 449; *Frdl.* **12**, 312). Liefert bei der Einw. von Bacillus coli, Bacillus typhi und Bacillus proteus Sulfanilsäure (SISLEY, PORCHER, PANISSET, *C. r.* **152**, 1794). Im Harn von Hunden, denen Orange I verabreicht worden ist, findet man Sulfanilsäure und 4-Amino-naphthol-(1) (SISLEY, PORCHER, *C. r.* **152**, 1063). — Ausbleichen von mit Orange I gefärbter Wolle im Sonnenlicht: W.

[Benzol - sulfonsäure - (1)] - ⟨4 azo 4⟩ - [naphthol - (1) - methyläther] $C_{17}H_{14}O_4N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus [Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4azo4⟩-naphthol-(1) durch Einw. von Dimethylsulfat in alkal. Lösung in der Wärme (WOROSHZOW,

Ж. **42**, 1458; *C.* **1911** I, 650; II, 611). — Löslich in Eisessig mit orangeroter Farbe, in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe; die schwefelsaure Lösung wird beim Verdünnen rot. Löslich in Alkalien mit gelber bis orangegelber Farbe. Färbt Wolle aus saurem Bad orange; Ausbleichen der gefärbten Wolle im Sonnenlicht: W.

[Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 4⟩-anthrol-(1) $C_{20}H_{14}O_4N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotierter Sulfanilsäure und α-Anthrol in alkal. Lösung (SIRCAR, *Soc.* **109**, 776). — Dunkelrotes Pulver. Mäßig löslich in Alkohol, Nitrobenzol und Wasser, unlöslich in Benzol, Petroläther und Äther. Absorptionsspektrum der Säure und des Kaliumsalzes in Alkohol im sichtbaren Gebiet: S., *Soc.* **109**, 769, 771. — Färbt Wolle violett. Löslich in konz. Schwefelsäure mit blauschwarzer, in alkoh. Kalilauge mit violetter Farbe.

OH
$HO_3S\cdot C_6H_4\cdot N:N$ (Formel)

[Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 4⟩-resorcin, 2.4-Dioxy-azobenzol-sulfonsäure-(4′) $C_{12}H_{10}O_5N_2S$, s. nebenstehende Formel *(S. 275)*. Absorptionsspektrum des Natriumsalzes in verdünnter wäßriger Lösung: MASSOL, FAUCON, *Bl.* [4] **13**, 701; **15**, 148. Das Natriumsalz wird unter der Bezeichnung Chrysoin als Farbstoff verwendet (*Schultz, Tab.* 7. Aufl., No. 186).

OH
$HO_3S\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_3\cdot OH$

[Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 4⟩-[resorcin-3-methyläther], 4-Oxy-2-methoxy-azobenzol-sulfonsäure-(4′) $C_{13}H_{12}O_5N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotierter Sulfanilsäure und Resorcinmonomethyläther (HEIDELBERGER, JACOBS, *Am. Soc.* **41**, 1465). — Orangebraune Plättchen mit ca. 1 H_2O (aus Wasser). Die wasserfreie ziegelrote Verbindung wird beim Erhitzen dunkel und zersetzt sich bei ca. 250°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, ziemlich schwer in siedendem Eisessig. Löslich in konz. Schwefelsäure mit orangegelber, in Alkalien mit orangeroter Farbe.

$O\cdot CH_3$
$HO_3S\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_3\cdot OH$

[Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 4⟩-[resorcin-3-äthyläther], 4-Oxy-2-äthoxy-azobenzol-sulfonsäure-(4′) $C_{14}H_{14}O_5N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotierter Sulfanilsäure und Resorcinmonoäthyläther (HEIDELBERGER, JACOBS, *Am. Soc.* **41**, 1467). — Orangebraune Nadeln und Tafeln mit ca. 1 H_2O (aus Wasser). Die wasserfreie ziegelrote Verbindung wird bei 250—255° schwarz, erweicht bei weiterem Erhitzen, schmilzt nicht bis 285°. Schwer löslich in siedendem Alkohol und Eisessig, unlöslich in siedendem Aceton. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser mit orangegelber Farbe; die Lösung wird auf Zusatz von Alkali rötlich. Gibt mit Schwefelsäure eine orangegelbe Färbung.

$O\cdot C_2H_5$
$HO_3S\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_3\cdot OH$

[Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 4⟩-[brenzcatechin-2-methyläther], 4-Oxy-3-methoxy-azobenzol-sulfonsäure-(4′) $C_{13}H_{12}O_5N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotierter Sulfanilsäure und Guajacol in alkal. Lösung (JACOBS, HEIDELBERGER, ROLF, *Am. Soc.* **41**, 466). — Metallisch grünglänzende Nadeln oder orangefarbene Tafeln mit 1 H_2O(?) (aus Wasser). Zersetzt sich oberhalb 220° allmählich, rasch bei ca. 245°. Löslich in Wasser mit orangegelber Farbe. Fast unlöslich in Eisessig und Aceton, unlöslich in Chloroform. — Liefert bei der Einw. von Schwefelwasserstoff in Ammoniak 4-Amino-brenzcatechin-2-methyläther. — Die wäßr. Lösung wird auf Zusatz von Eisenchlorid braun. Färbt sich beim Kochen mit Eisessig dunkelrot.

$O\cdot CH_3$
$HO_3S\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_3\cdot OH$

[Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 4⟩-[brenzcatechin-2-äthyläther], 4-Oxy-3-äthoxy-azobenzol-sulfonsäure-(4′) $C_{14}H_{14}O_5N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotierter Sulfanilsäure und Brenzcatechinmonoäthyläther in alkal. Lösung (HEIDELBERGER, JACOBS, *Am. Soc.* **41**, 1458). — Dunkelrote Plättchen mit ca. 2 H_2O (aus Wasser). Die wasserfreie Verbindung schmilzt bei schnellem Erhitzen bei ca. 220° (Zers.). Leicht löslich in Methanol, schwerer in Alkohol, etwas löslich in siedendem Eisessig, schwer in kaltem Wasser mit orangeroter Farbe. — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine hellrote Färbung.

$O\cdot C_2H_5$
$HO_3S\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_3\cdot OH$

[Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 2⟩-[hydrochinon-4-methyläther], 2-Oxy-5-methoxy-azobenzol-sulfonsäure-(4′) $C_{13}H_{12}O_5N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotierter Sulfanilsäure und Hydrochinonmonomethyläther in alkal. Lösung (KAUFFMANN, FRITZ, *B.* **43**, 1216). — $NaC_{13}H_{11}O_5N_2S$. Rote Krystalle (aus Alkohol).

OH
$HO_3S\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_3$
$O\cdot CH_3$

[Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 2⟩-[hydrochinon-4-methyläther-1-benzoat], 5-Methoxy-2-benzoyloxy-azobenzol-sulfonsäure-(4′) $C_{20}H_{16}O_6N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Oxy-5-methoxy-azobenzol-sulfonsäure-(4′) durch Einw. von Benzoylchlorid in überschüssiger Soda-

$O\cdot CO\cdot C_6H_5$
$HO_3S\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_3$
$O\cdot CH_3$

lösung (KAUFFMANN, FRITZ, *B.* **43**, 1216). — Das Natriumsalz liefert bei der Reduktion mit Eisenpulver in Eisessig in der Wärme 2-Benzamino-hydrochinon-4-methyläther. — $NaC_{20}H_{15}O_6N_2S$. Orangegelbe Blättchen (aus Alkohol). Sintert bei 240°. F: 260—270° (unter Dunkelfärbung).

[Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 4⟩-[1.8-dioxy-naphthalin] $C_{16}H_{12}O_5N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus p-Diazobenzolsulfonsäure und 1.8-Dioxy-naphthalin in verd. Alkohol unter Kühlung (WILLSTÄTTER, WHEELER, *B.* **47**, 2799). — Granatrote Täfelchen (aus verd. Alkohol). Ziemlich leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol. — Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und Schwefelsäure und nachfolgenden Oxydation mit Eisenchlorid Juglon (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 636).

$HO_3S\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_{10}H_5(OH)_2$

[Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 3⟩-[benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨6 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{22}H_{16}O_7N_4S_2$, s. nebenstehende Formel (*S. 282*). Farbreaktion bei aufeinanderfolgender Einw. von Brom, Hydrazinsulfat und Natriumcarbonat bezw. α-Naphthol und Natriumcarbonat auf das Natriumsalz in Wasser: MATHEWSON, *Chem. N.* **107**, 265. — Bestimmung von Echtponceau B durch Titration mit Titantrichlorid oder mit Methylenblau: SALVATERRA, *M.* **34**, 264; durch Titration mit $Na_2S_2O_4$: SIEGMUND, *M.* **33**, 1440. — Das Natriumsalz wird unter verschiedenen Bezeichnungen, z. B. Echtponceau B und Neurot L, als Farbstoff verwendet (*Schultz, Tab.* 7. Aufl., No. 569).

$HO_3S\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_3(SO_3H)\cdot N:N\cdot C_{10}H_6\cdot OH$

b) Azoderivate der Monosulfonsäuren $C_nH_{2n-12}O_3S$.

Azoderivate der Naphthalin-sulfonsäure-(1) $C_{10}H_8O_3S = C_{10}H_7\cdot SO_3H$.

[Naphthalin-sulfonsäure-(1)]-⟨2 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{20}H_{14}O_4N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotierter 2-Amino-naphthalin-sulfonsäure-(1) durch Kuppeln mit Natrium-β-naphtholat in alkal. Lösung und nachfolgendes Aufkochen; kuppelt man in neutraler Lösung in der Kälte, so erhält man eine um 1 Mol H_2O ärmere Verbindung (WÜLFING, DAHL & Co., D. R. P. 245525; *C.* **1912** I, 1525; *Frdl.* **10**, 933; vgl. a. BASF, D. R. P. 112833; *Frdl.* **6**, 1032). — Hellrot (W., D. & Co., D. R. P. 249954; *C.* **1912** II, 778; *Frdl.* **10**, 935). — Das Natriumsalz gibt beim Behandeln mit Acetanhydrid in der Wärme oder mit konz. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur die Anhydroverbindung $C_{40}H_{26}O_7N_4S_2$ (s. u.) (W., D. & Co., D. R. P. 249954). — Wird unter der Bezeichnung Litholrot R als Farbstoff verwendet (*Schultz, Tab.* 7. Aufl., No. 219). Verwendung zur Darstellung von Farblacken: BASF; W., D. & Co., D. R. P. 245525, 259520; *Frdl.* **11**, 456; Höchster Farbw., D. R. P. 245747; *C.* **1912** I, 1525; *Frdl.* **10**, 936; ULRICHS, D. R. P. 258392; *C.* **1913** I, 1483; *Frdl.* **11**, 458.

$C_{10}H_6(SO_3H)\cdot N:N\cdot C_{10}H_6\cdot OH$

Verbindung $C_{40}H_{26}O_7N_4S_2$. *B.* Aus diazotierter 2-Amino-naphthalin-sulfonsäure-(1) durch Kupplung mit Natrium-β-naphtholat in wäßr. Lösung bei ca. 60° (WÜLFING, DAHL & Co., D. R. P. 245746; *C.* **1912** I, 1523; *Frdl.* **10**, 934). Aus dem Natriumsalz des [Naphthalin-sulfonsäure-(1)]-⟨2azo1⟩-naphthols-(2) durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid oder durch Behandeln mit konz. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur (W., D. & Co., D. R. P. 249954; *C.* **1912** II, 778; *Frdl.* **10**, 935). — Dunkelrot. Liefert beim Kochen mit Wasser Litholrot R. Verwendung zur Darstellung von Farblacken: W., D. & Co.

[Naphthalin-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 4⟩-phenol $C_{16}H_{12}O_4N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotierter 4-Amino-naphthalin-sulfonsäure-(1) und Phenol (WOROSHZOW, Ж. **42**, 1458; *C.* **1911** I, 650; II, 611). — Die Lösung in Eisessig ist orange. Die bordeauxrote Lösung in konz. Schwefelsäure wird beim Verdünnen schmutzig gelb. Löslich in siedender $10^0/_0$iger Sodalösung und in kalter $10^0/_0$iger Natronlauge mit roter Farbe. Färbt Wolle aus saurem Bad gelb.

$HO_3S\cdot C_{10}H_6\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot OH$

[Naphthalin-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 4⟩-anisol $C_{17}H_{14}O_4N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus [Naphthalin-sulfonsäure-(1)]-⟨4azo4⟩-phenol durch Einw. von Dimethylsulfat in alkal. Lösung (WOROSHZOW, Ж. **42**, 1458; *C.* **1911** I, 650; II, 611). — Die Lösung in Eisessig ist orange. — Liefert bei der Reduktion mit Zink und Eisessig p-Anisidin. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit bordeauxroter Farbe; die Lösung wird beim Verdünnen gelbrot. Löslich in heißen verdünnten Alkalien mit gelber Farbe. — Färbt Wolle aus saurem Bad orangegelb.

$HO_3S\cdot C_{10}H_6\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$

[Naphthalin - sulfonsäure - (1)] - ⟨4 azo 1⟩ - naphthol - (2) $C_{20}H_{14}O_4N_2S$, s. nebenstehende Formel *(S. 287)*. Verteilung zwischen Wasser und Isobutylalkohol: REINDERS, *C.* **1913** II, 2180. Zur Oberflächenspannung wäßr. Lösungen vgl. TSCHERNORUTZKY, *Bio. Z.* **46**, 119. Lichtabsorption von alkoh. Lösungen und von frischen und gealterten kolloiden Lösungen in Alkohol + Benzol: PIHLBLAD, *Ph. Ch.* **81**, 428.

OH
HO₃S·⟨ ⟩·N:N·⟨ ⟩

[Naphthalin - sulfonsäure - (1)] - ⟨4 azo 4⟩ - naphthol - (1) $C_{20}H_{14}O_4N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotierter 4-Amino-naphthalin-sulfonsäure-(1) und α-Naphthol (WOROSHZOW, Ж. **42**, 1458; *C.* **1911** I, 650; II, 611). — Löslich in Eisessig mit orangeroter Farbe. Löslich in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe; die Lösung wird beim Verdünnen allmählich schmutzig rot. Löslich in Alkalien mit violetter Farbe. Färbt Wolle aus saurem Bad mit braunroter Farbe; Verhalten der gefärbten Wolle im Licht: W.

HO₃S·⟨ ⟩·N:N·⟨ ⟩·OH

[Naphthalin-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 4⟩-[naphthol-(1)-methyläther] $C_{21}H_{16}O_4N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus [Naphthalin-sulfonsäure-(1)]-⟨4azo4⟩-naphthol-(1) durch Einw. von Dimethylsulfat in alkal. Lösung (WOROSHZOW, Ж. **42**, 1458; *C.* **1911** I, 650; II, 611). — Löslich in Eisessig mit gelber Farbe. Löslich in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe; die Lösung wird beim Verdünnen allmählich schmutzig rot. Löslich in verd. Alkalien mit hellvioletter Farbe. Färbt Wolle aus saurem Bad orange; Ausbleichen der gefärbten Wolle im Sonnenlicht: W.

HO₃S·⟨ ⟩·N:N·⟨ ⟩·O·CH₃

[Naphthalin - sulfonsäure - (1)] - ⟨4 azo 5⟩ - salicylsäure $C_{17}H_{12}O_6N_2S$, s. nebenstehende Formel *(S. 288)*. Umsetzung mit Chromsalzen: BASF, D. R. P. 282987; *C.* **1915** I, 815; *Frdl.* **11**, 1201.

CO₂H
HO₃S·⟨ ⟩·N:N·⟨ ⟩·OH

2. Azoderivate der Disulfonsäuren.

a) Azoderivate der Disulfonsäuren $C_nH_{2n-12}O_6S_2$.

Azoderivate der Disulfonsäuren $C_{10}H_8O_6S_2$.

1. *Azoderivate der Naphthalin-disulfonsäure-(1.3)* $C_{10}H_8O_6S_2 = C_{10}H_6(SO_3H)_2$.

[Naphthalin - disulfonsäure - (1.3)] - ⟨7 azo 1⟩ - naphthalin - ⟨4 azo 5⟩ - salicylsäure, Salicylsäure - ⟨5 azo 1⟩ - naphthalin - ⟨4 azo 7⟩ - [naphthalin - disulfonsäure - (1.3)] $C_{27}H_{18}O_9N_4S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man setzt diazotierte 7-Amino-naphthalin-disulfonsäure-(1.3) mit 1-Amino-naphthalin um, diazotiert und behandelt das Reaktionsprodukt mit Salicylsäure in alkal. Lösung (SIRCAR, WATSON, *C.* **1913** I, 861). — Braunes, sehr hygroskopisches Pulver. Sehr leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol und Aceton, unlöslich in Äther. Färbt Wolle rötlich braun, auf Chrombeize braun. Löslich in konz. Schwefelsäure mit blauschwarzer, in Alkalien mit roter Farbe.

SO₃H
HO₃S·⟨ ⟩·N:N·⟨ ⟩·N:N·⟨ ⟩·OH
CO₂H

[Naphthalin-disulfonsäure-(1.3)]-⟨7 azo 1⟩-naphthalin-⟨4 azo 4⟩-[1-oxy-naphthoesäure-(2)], [1-Oxy-naphthoesäure-(2)]-⟨4 azo 1⟩-naphthalin-⟨4 azo 7⟩-[naphthalin-disulfonsäure-(1.3)] $C_{31}H_{20}O_9N_4S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man setzt diazotierte 7-Amino-naphthalin-disulfonsäure-(1.3) mit 1-Amino-naphthalin um, diazotiert und behandelt das Reaktionsprodukt mit 1-Oxy-naphthoesäure-(2) in alkal. Lösung (SIRCAR, WATSON, *C.* **1913** I, 861). — Rötlichbraunes hygroskopisches Pulver. Sehr leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol und Aceton, unlöslich in Äther. Färbt Wolle kastanienbraun, auf Chrombeize dunkelbraun. Löslich in konz. Schwefelsäure mit blauschwarzer, in Alkalien mit dunkelbrauner Farbe.

SO₃H CO₂H
HO₃S·⟨ ⟩·N:N·⟨ ⟩·N:N·⟨ ⟩·OH

[Naphthalin - disulfonsäure - (1.3)] - ⟨7 azo 1⟩ - naphthalin - ⟨4 azo 4⟩ - [3 - oxy - naphthoesäure - (2)], [3 - Oxy - naphthoesäure - (2)] - ⟨4 azo 1⟩ - naphthalin - ⟨4 azo 7⟩ - [naphthalin - disulfonsäure - (1.3)] $C_{31}H_{20}O_9N_4S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man setzt diazotierte 7-Amino-naphthalin-disulfonsäure-(1.3) mit 1-Amino-naphthalin um, diazotiert und behandelt das Reaktionsprodukt mit 3-Oxy-naphthoesäure-(2)

SO₃H HO CO₂H
HO₃S·⟨ ⟩·N:N·⟨ ⟩·N:N·⟨ ⟩

in alkal. Lösung (SIRCAR, WATSON, C. 1913 II, 1260). — Natriumsalz. Schwarzes Pulver. Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkalien. Bei Einw. von siedenden Mineralsäuren erhält man nicht die freie Säure. Färbt Wolle schwarz. Löslich in konz. Schwefelsäure mit grünlichschwarzer Farbe, auf Zusatz von Wasser entsteht eine bläulichschwarze Fällung.

2. ***Azoderivat der Naphthalin-disulfonsäure-(2.7)*** $C_{10}H_8O_6S_2 = C_{10}H_6(SO_3H)_2$.

[Diphenyl-sulfonsäure-(3)]-4.4'-bis-[⟨azo 4⟩-3.x-dijod-naphthalin-disulfonsäure-(2.7)] $C_{32}H_{18}O_{15}N_4I_4S_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Trypanrot (S. 343) bei der Umsetzung nach SANDMEYER (KRAUSS, *Am. Soc.* **36**, 965). — $Na_4C_{32}H_{14}O_{15}N_4I_4S_5$. Dunkelbraun. Löslich in Wasser mit tiefroter violettstichiger Farbe. Bei der Einw. von Chlor auf eine Lösung des Salzes in Natronlauge bei 40° erhält man eine Jodosoverbindung $Na_4C_{32}H_{14}O_{17}N_4I_4S_5$. Beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure wird Jod abgespalten. Gibt mit konz. Schwefelsäure eine dunkelblaue, mit Kalilauge eine dunkelrote Färbung.

b) Azoderivate der Disulfonsäuren $C_nH_{2n-16}O_6S_2$.

Phenol-⟨4 azo 4⟩-[stilben-disulfonsäure-(2.2')]-⟨4' azo 4⟩-phenol, [Stilben-disulfonsäure-(2.2')]-4.4'-bis-[⟨azo 4⟩-phenol] $C_{26}H_{20}O_8N_4S_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 291)*. Farbe der Lösungen in Säuren und Alkalien: KRUYT, KOLTHOFF, C. 1917 II, 670.

[Stilben-disulfonsäure-(2.2')]-4.4'-bis-[⟨azo 4⟩-phenetol] $C_{30}H_{28}O_8N_4S_2 = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_3(SO_3H)\cdot CH:CH\cdot C_6H_3(SO_3H)\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$ *(S. 292)*. Kolloidchemisches Verhalten des Natriumsalzes: HALLER, C. 1918 II, 81. — Das Natriumsalz liefert bei der Oxydation mit Permanganat in der Kälte [Benzaldehyd-sulfonsäure-(2)]-⟨4azo4⟩-phenetol (GREEN, SEN, *Soc.* **97**, 2243).

K. Azoderivate der Oxy-sulfonsäuren.

1. Azoderivate von Sulfonsäuren der Monooxy-Verbindungen.

a) Azoderivate von Sulfonsäuren der Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-6}O$.

[1.5-Dioxy-naphthalin]-⟨2 azo 2⟩-[phenol-sulfonsäure-(4)], [Phenol-sulfonsäure-(4)]-⟨2 azo 2⟩-[1.5-dioxy-naphthalin] $C_{16}H_{12}O_6N_2S$, s. nebenstehende Formel *(S. 294)*. — Natriumsalz, Diamantschwarz PV. Schwach bronzeglänzende schwarze Krystalle (O. FISCHER, BAUER, *J. pr.* [2] **95**, 264). Liefert bei der Reduktion mit $Na_2S_2O_4$ 2-Amino-1.5-dioxy-naphthalin.

b) Azoderivate von Sulfonsäuren der Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-12}O$.

Azoderivate von Sulfonsäuren der Monooxy-Verbindungen $C_{10}H_8O$.

1. ***Azoderivate von Sulfonsäuren des 1-Oxy-naphthalins (α-Naphthols)*** $C_{10}H_8O = C_{10}H_7\cdot OH$.

4-Benzolazo-naphthol-(1)-sulfonsäure-(2), 4-Benzolazo-1-oxy-naphthalin-sulfonsäure-(2) $C_{16}H_{12}O_4N_2S$, s. nebenstehende Formel *(S. 296)*. *B.* Aus 4-Oxy-naphthoesäure-(1)-sulfonsäure-(3) durch Einw. von Benzoldiazoniumchlorid in Kaliumcarbonat-Lösung (HELLER, *B.* **45**, 678).

2 - Benzolazo - naphthol - (1) - sulfonsäure - (4) $C_{16}H_{12}O_4N_2S$, s. nebenstehende Formel (*S. 296*). Das Natriumsalz liefert beim Kochen mit $NaHSO_3$-Lösung Anilin und andere Produkte (WOROSHZOW, Ж. **47**, 1729; *A. ch.* [9] **7**, 103).

OH · N:N · C_6H_5 · SO_3H

[Naphthol - (1) - sulfonsäure - (4)] - ⟨2 azo 4′⟩- [4-oxy-3.3′-dimethyl-diphenylmethan] $C_{25}H_{22}O_5N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kuppeln von diazotiertem 4.4′-Diamino-3.3′-dimethyl-diphenylmethan mit Naphthol-(1)-sulfonsäure-(4) in wäßr. Lösung und nachfolgendes Kochen (STEBBINS, *C.* **1918** II, 956). — Rot. — $Ba(C_{25}H_{21}O_5N_2S)_2$.

OH · CH_3 · CH_3 · N:N · CH_2 · OH · SO_3H

[3.3′-Dimethyl-diphenyl]-4.4′-bis-[⟨azo 2⟩-naphthol - (1) - sulfonsäure - (4)] $C_{34}H_{26}O_8N_4S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kupplung von diazotiertem 3.3′-Dimethyl-benzidin mit Naphthol-(1)-sulfonsäure-(4) in sodaalkalischer Lösung (BAYER & Co., D. R. P. 35341; *Frdl.* **1**, 469; *Schultz, Tab.* 7. Aufl., No. 460). — Natriumsalz. Diffusion in Gelatine: HERZOG, POLOTZKY, *Ph. Ch.* **87**, 476. Findet unter der Bezeichnung Azoblau als Farbstoff Verwendung (B. & Co.; *Schultz*).

OH · CH_3 · CH_3 · OH · N:N · N:N · HO_3S · SO_3H

[3.3′ - Dimethyl - diphenylmethan] - 4.4′ - bis - [⟨azo 2⟩ - naphthol - (1) - sulfonsäure - (4)] $C_{35}H_{28}O_8N_4S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kupplung von diazotiertem 4.4′ - Diamino - 3.3′ - dimethyl - diphenylmethan mit Naphthol - (1) - sulfonsäure - (4) in wäßrig-alkoholischer Lösung (STEBBINS, *C.* **1918** II, 956). — $Na_2C_{35}H_{26}O_8N_4S_2$. Carminroter, blaustichiger Niederschlag. Leicht löslich in Wasser. Färbt Wolle scharlachrot.

OH · CH_3 · CH_3 · HO · N:N · CH_2 · N:N · SO_3H · HO_3S

4-Benzolazo-naphthol-(1)-disulfonsäure-(2.8) $C_{16}H_{12}O_7N_2S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kupplung von Benzoldiazoniumsalz mit Naphthol-(1)-disulfonsäure-(2.8) in sodaalkalischer Lösung (WEBER, *M.* **34**, 250). — $Na_2C_{16}H_{10}O_7N_2S_2$. Färberische Eigenschaften: W., *M.* **34**, 254.

HO_3S · OH · SO_3H · N:N · C_6H_5

[2-Chlor-benzol]-⟨1 azo 4⟩-[naphthol-(1)-disulfonsäure-(2.8)] $C_{16}H_{11}O_7N_2ClS_2$ = $C_6H_4Cl\cdot N:N\cdot C_{10}H_4(SO_3H)_2\cdot OH$. *B.* Durch Kupplung von 2-Chlor-benzoldiazoniumsalz mit Naphthol-(1)-disulfonsäure-(2.8) in sodaalkalischer Lösung (WEBER, *M.* **34**, 248). — $Na_2C_{16}H_9O_7N_2ClS_2$. Färberische Eigenschaften: W., *M.* **34**, 254.

[3-Chlor-benzol]-⟨1 azo 4⟩-[naphthol-(1)-disulfonsäure-(2.8)] $C_{16}H_{11}O_7N_2ClS_2$ = $C_6H_4Cl\cdot N:N\cdot C_{10}H_4(SO_3H)_2\cdot OH$. *B.* Durch Kupplung von 3-Chlor-benzoldiazoniumsalz mit Naphthol-(1)-disulfonsäure-(2.8) in sodaalkalischer Lösung (WEBER, *M.* **34**, 248). — $Na_2C_{16}H_9O_7N_2ClS_2$. Färberische Eigenschaften: W., *M.* **34**, 254.

[4-Chlor-benzol]-⟨1 azo 4⟩-[naphthol-(1)-disulfonsäure-(2.8)] $C_{16}H_{11}O_7N_2ClS_2$ = $C_6H_4Cl\cdot N:N\cdot C_{10}H_4(SO_3H)_2\cdot OH$. *B.* Durch Kupplung von 4-Chlor-benzoldiazoniumsalz mit Naphthol-(1)-disulfonsäure-(2.8) in sodaalkalischer Lösung (WEBER, *M.* **34**, 248). — $Na_2C_{16}H_9O_7N_2ClS_2$. Färberische Eigenschaften: W., *M.* **34**, 254.

[2-Brom-benzol]-⟨1 azo 4⟩-[naphthol-(1)-disulfonsäure-(2.8)] $C_{16}H_{11}O_7N_2BrS_2$ = $C_6H_4Br\cdot N:N\cdot C_{10}H_4(SO_3H)_2\cdot OH$. *B.* Durch Kupplung von 2-Brom-benzoldiazoniumsalz mit Naphthol-(1)-disulfonsäure-(2.8) in sodaalkalischer Lösung (WEBER, *M.* **34**, 249). — $Na_2C_{16}H_9O_7N_2BrS_2$. Färberische Eigenschaften: W., *M.* **34**, 254.

[3-Brom-benzol]-⟨1 azo 4⟩-[naphthol-(1)-disulfonsäure-(2.8)] $C_{16}H_{11}O_7N_2BrS_2$ = $C_6H_4Br\cdot N:N\cdot C_{10}H_4(SO_3H)_2\cdot OH$. *B.* Durch Kupplung von 3-Brom-benzoldiazoniumsalz mit Naphthol-(1)-disulfonsäure-(2.8) in sodaalkalischer Lösung (WEBER, *M.* **34**, 248). — $Na_2C_{16}H_9O_7N_2BrS_2$. Färberische Eigenschaften: W., *M.* **34**, 254.

[4-Brom-benzol]-⟨1 azo 4⟩-[naphthol-(1)-disulfonsäure-(2.8)] $C_{16}H_{11}O_7N_2BrS_2$ = $C_6H_4Br\cdot N:N\cdot C_{10}H_4(SO_3H)_2\cdot OH$. *B.* Durch Kupplung von 4-Brom-benzoldiazoniumsalz mit Naphthol-(1)-disulfonsäure-(2.8) in sodaalkalischer Lösung (WEBER, *M.* **34**, 248). — $Na_2C_{16}H_9O_7N_2BrS_2$. Färberische Eigenschaften: W., *M.* **34**, 254.

[2.4-Dibrom-benzol]-⟨1 azo 4⟩-[naphthol-(1)-disulfonsäure-(2.8)] $C_{16}H_{10}O_7N_2Br_2S_2$ = $C_6H_3Br_2\cdot N:N\cdot C_{10}H_4(SO_3H)_2\cdot OH$. *B.* Durch Kupplung von 2.4-Dibrom-benzoldiazoniumsalz mit Naphthol-(1)-disulfonsäure-(2.8) in sodaalkalischer Lösung (WEBER, *M.* **34**, 251). — $Na_2C_{16}H_8O_7N_2Br_2S_2$. Färberische Eigenschaften: W., *M.* **34**, 254.

[2-Jod-benzol]-⟨1 azo 4⟩-[naphthol-(1)-disulfonsäure-(2.8)] $C_{16}H_{11}O_7N_2IS_2$ = $C_6H_4I\cdot N:N\cdot C_{10}H_4(SO_3H)_2\cdot OH$. *B.* Durch Kupplung von 2-Jod-benzoldiazoniumsalz mit Naphthol-(1)-disulfonsäure-(2.8) in sodaalkalischer Lösung (WEBER, *M.* **34**, 248). — $Na_2C_{16}H_9O_7N_2IS_2$. Färberische Eigenschaften: W., *M.* **34**, 254.

[3-Jod-benzol]-⟨1 azo 4⟩-[naphthol-(1)-disulfonsäure-(2.8)] $C_{16}H_{11}O_7N_2IS_2$ = $C_6H_4I\cdot N:N\cdot C_{10}H_4(SO_3H)_2\cdot OH$. *B.* Durch Kupplung von 3-Jod-benzoldiazoniumsalz mit Naphthol-(1)-disulfonsäure-(2.8) in sodaalkalischer Lösung (WEBER, *M.* **34**, 248). — $Na_2C_{16}H_9O_7N_2IS_2$. Färberische Eigenschaften: W., *M.* **34**, 254.

[4-Jod-benzol]-⟨1 azo 4⟩-[naphthol-(1)-disulfonsäure-(2.8)] $C_{16}H_{11}O_7N_2IS_2$ = $C_6H_4I\cdot N:N\cdot C_{10}H_4(SO_3H)_2\cdot OH$. *B.* Durch Kupplung von 4-Jod-benzoldiazoniumsalz mit Naphthol-(1)-disulfonsäure-(2.8) in sodaalkalischer Lösung (WEBER, *M.* **34**, 249). — $Na_2C_{16}H_9O_7N_2IS_2$. Färberische Eigenschaften: W., *M.* **34**, 254.

2. *Azoderivate von Sulfonsäuren des 2-Oxy-naphthalins (β-Naphthols)* $C_{10}H_8O = C_{10}H_7\cdot OH$.

1-Benzolazo-naphthol-(2)-sulfonsäure-(6) $C_{16}H_{12}O_4N_2S$, s. nebenstehende Formel *(S. 297)*. — Natriumsalz (Ponceau 4GB, Croceinorange, Orange GRX) (*Schultz, Tab.* 7. Aufl., No. 36). Adsorption an rohen und gefärbten Fasern bei verschiedenen Temperaturen und Zusätzen: LAKE, *J. phys. Chem.* **20**, 769. — Bestimmung durch Titration mit $Na_2S_2O_4$: SIEGMUND, *M.* **33**, 1437; durch Titration mit Titantrichlorid: SALVATERRA, *M.* **34**, 267. — $Cr(C_{16}H_{11}O_4N_2S)_3$ (bei 110°). Braunrotes Pulver (MÖHLAU, *B.* **46**, 456).

Xylol-⟨x azo 1⟩-[naphthol-(2)-sulfonsäure-(6)] $C_{18}H_{16}O_4N_2S = (CH_3)_2C_6H_3\cdot N:N\cdot C_{10}H_5(OH)\cdot SO_3H$. Besteht hauptsächlich aus m-Xylol-⟨4 azo 1⟩-[naphthol-(2)-sulfonsäure-(6)] (*Schultz, Tab.* 7. Aufl., No. 98). — *B.* Durch Kupplung von diazotiertem Rohxylidin mit Naphthol-(2)-sulfonsäure-(6) *(Schultz)*. — Absorptionsspektrum des Natriumsalzes in wäßr. Lösung: MASSOL, FAUCON, *Bl.* [4] **13**, 804; **15**, 148. — Das Natriumsalz findet z. B. unter der Bezeichnung Scharlach R als Farbstoff Verwendung *(Schultz)*.

[4-Nitro-phenol]-⟨2 azo 1⟩-[naphthol-(2)-sulfonsäure-(6)] $C_{16}H_{11}O_7N_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kupplung von diazotiertem 4-Nitro-2-amino-phenol mit Naphthol-(2)-sulfonsäure-(6) (BASF, D. R. P. 282987; *C.* **1915 I**, 515; *Frdl.* **11**, 1201). — Umsetzung mit Chromsalzen: BASF.

[3-Oxy-benzoesäure]-⟨4 azo 1⟩-[naphthol-(2)-sulfonsäure-(6)] $C_{17}H_{12}O_7N_2S$, s. nebenstehende Formel. B. Durch Kupplung von diazotierter 4-Amino-3-oxy-benzoesäure mit Naphthol-(2)-sulfonsäure-(6) in alkal. Lösung (MELLET, *Ch. Z.* **34**, 1073). — Sehr leicht löslich in Wasser mit roter Farbe. Verwendung als Indicator: M. — $Na_3C_{17}H_9O_7N_2S$. Schwarzviolettes Pulver. Sehr leicht löslich in Wasser mit violetter Farbe; die Lösung wird auf Zusatz von überschüssigem Alkali oder von Säuren rot.

[Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 1⟩-[naphthol-(2)-sulfonsäure-(6)] $C_{16}H_{12}O_7N_2S_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 298)*. — Dinatriumsalz, Echtrot E (*Schultz, Tab.* 7. Aufl., No. 210). Absorptionsspektrum in wäßr. Lösung: MASSOL, FAUCON, *Bl.* [4] **13**, 804; **15**, 148.

Toluol-⟨2 azo 5⟩-toluol-⟨2 azo 1⟩-[naphthol-(2)-sulfonsäure-(6)] $C_{24}H_{20}O_4N_4S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kupplung von diazotiertem 4′-Amino-2.3′-dimethyl-azobenzol mit Naphthol-(2)-sulfonsäure-(6) (KRÜGENER, D. R. P. 16482; *Frdl.* **1**, 445; *Schultz, Tab.* 7. Aufl., No. 547). — Die wäßr. Lösung des Natriumsalzes diffundiert nicht durch Pergamentmembran oder Kollodiummembran (BILTZ, *Ph. Ch.* **77**, 95). Osmotischer Druck und elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen des Natriumsalzes bei 25°: B., *Ph. Ch.* **77**, 101, 104. — Das Natriumsalz findet unter den Bezeichnungen Tuchrot G und Tuchrot GA als Farbstoff Verwendung *(Schultz)*. — $Cr(C_{24}H_{19}O_4N_4S)_3$ (bei 110°). Bordeauxroter Niederschlag (MÖHLAU, *B.* **46**, 456).

Resorcin-⟨4 azo 8⟩-[naphthalin-sulfonsäure-(2)]-⟨5 azo 2⟩-[4-methoxy-toluol]-⟨5 azo 1⟩-[naphthol-(2)-sulfonsäure-(6)] $C_{34}H_{26}O_{10}N_6S_2$, s. untenstehende Formel. *B.* Man setzt diazotiertes 6-Nitro-3-amino-4-methoxy-toluol mit Naphthol-(2)-sulfonsäure-(6) in sodaalkalischer Lösung um, reduziert mit Natriumsulfid, diazotiert, kuppelt mit 8-Amino-naphthalin-sulfonsäure-(2) in sodaalkalischer Lösung, diazotiert und behandelt mit Resorcin bei Gegenwart von Soda (CASSELLA & Co., D. R. P. 284699; *C.* **1915** II, 216; *Frdl.* **12**, 362). — Das Natriumsalz färbt ungebeizte Baumwolle blau.

[3.3′-Dimethyl-diphenylessigsäure]-4.4′-bis-[⟨azo 1⟩-naphthol-(2)-sulfonsäure-(6)] $C_{36}H_{28}O_{10}N_4S_2$, s. untenstehende Formel. *B.* Durch Kupplung von diazotierter 4.4′-Diamino-3.3′-dimethyl-diphenylessigsäure mit Naphthol-(2)-sulfonsäure-(6) in sodaalkalischer Lösung (HELLER, *A.* **375**, 274). — Amorpher, allmählich krystallinisch werdender Niederschlag (aus Alkohol + Äther).

[3.5.3′.5′-Tetramethyl-diphenylessigsäure]-4.4′-bis-[⟨azo 1⟩-naphthol-(2)-sulfonsäure-(6)] $C_{38}H_{32}O_{10}N_4S_2$, s. untenstehende Formel. *B.* Durch Kupplung von diazotierter 4.4′-Diamino-3.5.3′.5′-tetramethyl-diphenylessigsäure mit Naphthol-(2)-sulfonsäure-(6) in sodaalkalischer Lösung (HELLER, *A.* **375**, 277).

Resorcin-⟨4 azo 8⟩-[naphthalin-sulfonsäure-(2)]-⟨5 azo 1⟩-benzol-⟨4 azo 1⟩-[naphthol-(2)-sulfonsäure-(7)] $C_{32}H_{22}O_9N_6S_2$, s. untenstehende Formel. *B.* Man kuppelt 4-Nitro-benzoldiazoniumchlorid mit Naphthol-(2)-sulfonsäure-(7) in sodaalkalischer Lösung, reduziert mit Natriumsulfid, diazotiert, kuppelt mit 8-Amino-naphthalin-sulfonsäure-(2) in sodaalkalischer Lösung, diazotiert und behandelt mit Resorcin bei Gegenwart von Soda (CASSELLA & Co., D. R. P. 284699; *C.* **1915** II, 216; *Frdl.* **12**, 362). Man diazotiert N-Acetyl-p-phenylendiamin, kuppelt mit Naphthol-(2)-sulfonsäure-(7), verseift das Reaktionsprodukt mit Natronlauge, diazotiert und behandelt mit 8-Amino-naphthalin-sulfonsäure-(2) und Resorcin wie bei der vorhergehenden Bildungsweise (C. & Co.). Man setzt diazotiertes N-Acetyl-p-phenylendiamin mit 8-Amino-naphthalin-sulfonsäure-(2) in sodaalkalischer Lösung um, verseift, diazotiert, kuppelt mit Naphthol-(2)-sulfonsäure-(7) in sodaalkalischer Lösung, diazotiert und behandelt mit Resorcin bei Gegenwart von Soda (C. & Co.). — Das Natriumsalz färbt ungebeizte Wolle mit blauvioletter Farbe, die nach Behandeln mit verd. Formaldehyd-Lösung in Blau übergeht.

Resorcin-⟨4 azo 5⟩-[naphthalin-sulfonsäure-(2)]-⟨8 azo 2⟩-[4-methoxy-toluol]-⟨5 azo 1⟩-[naphthol-(2)-sulfonsäure-(7)] $C_{34}H_{26}O_{10}N_6S_2$, s. untenstehende Formel. *B.* Man setzt diazotierte 5-Nitro-8-amino-naphthalin-sulfonsäure-(2) mit 3-Amino-4-methoxy-toluol in salzsaurer Lösung um, diazotiert, kuppelt mit Naphthol-(2)-sulfonsäure-(7) in sodaalkalischer Lösung, reduziert mit Natriumsulfid, diazotiert und kuppelt mit Resorcin in sodaalkalischer Lösung (CASSELLA & Co., D. R. P. 284699; *C.* **1915** II, 216; *Frdl.* **12**, 362). — Das Natriumsalz färbt ungebeizte Baumwolle blau.

1-Benzolazo-naphthol-(2)-sulfonsäure-(8) $C_{16}H_{12}O_4N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kupplung von Benzoldiazoniumsalz mit Naphthol-(2)-sulfonsäure-(8) in sodaalkalischer Lösung (WEBER, *M.* **34**, 248). — $NaC_{16}H_{11}O_4N_2S$. Färberische Eigenschaften: W., *M.* **34**, 254.

HO3S N:N·C6H5 ·OH

[2-Chlor-benzol]-⟨1 azo 1⟩-[naphthol-(2)-sulfonsäure-(8)] $C_{16}H_{11}O_4N_2ClS = C_6H_4Cl\cdot N:N\cdot C_{10}H_5(OH)\cdot SO_3H$. *B.* Durch Kupplung von 2-Chlor-benzoldiazoniumsalz mit Naphthol-(2)-sulfonsäure-(8) in sodaalkalischer Lösung (WEBER, *M.* **34**, 245). — $NaC_{16}H_{10}O_4N_2ClS$. Orangegelbes Pulver. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol und Äther. Färberische Eigenschaften: W., *M.* **34**, 254.

[3-Chlor-benzol]-⟨1 azo 1⟩-[naphthol-(2)-sulfonsäure-(8)] $C_{16}H_{11}O_4N_2ClS = C_6H_4Cl\cdot N:N\cdot C_{10}H_5(OH)\cdot SO_3H$. — $NaC_{16}H_{10}O_4N_2ClS$. Färberische Eigenschaften: WEBER, *M.* **34**, 254.

[4-Chlor-benzol]-⟨1 azo 1⟩-[naphthol-(2)-sulfonsäure-(8)] $C_{16}H_{11}O_4N_2ClS = C_6H_4Cl\cdot N:N\cdot C_{10}H_5(OH)\cdot SO_3H$. — $NaC_{16}H_{10}O_4N_2ClS$. Färberische Eigenschaften: WEBER, *M.* **34**, 254.

[2-Brom-benzol]-⟨1 azo 1⟩-[naphthol-(2)-sulfonsäure-(8)] $C_{16}H_{11}O_4N_2BrS = C_6H_4Br\cdot N:N\cdot C_{10}H_5(OH)\cdot SO_3H$. *B.* Durch Kupplung von 2-Brom-benzoldiazoniumsalz mit Naphthol-(2)-sulfonsäure-(8) in sodaalkalischer Lösung (WEBER, *M.* **34**, 246). — $NaC_{16}H_{10}O_4N_2BrS$. Orangegelb. Löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Äther. Färberische Eigenschaften: W., *M.* **34**, 254.

[3-Brom-benzol]-⟨1 azo 1⟩-[naphthol-(2)-sulfonsäure-(8)] $C_{16}H_{11}O_4N_2BrS = C_6H_4Br\cdot N:N\cdot C_{10}H_5(OH)\cdot SO_3H$. — $NaC_{16}H_{10}O_4N_2BrS$. Löslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol und Äther (WEBER, *M.* **34**, 247). Färberische Eigenschaften: W., *M.* **34**, 254.

[4-Brom-benzol]-⟨1 azo 1⟩-[naphthol-(2)-sulfonsäure-(8)] $C_{16}H_{11}O_4N_2BrS = C_6H_4Br\cdot N:N\cdot C_{10}H_5(OH)\cdot SO_3H$. — $NaC_{16}H_{10}O_4N_2BrS$. Löslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol und Äther (WEBER, *M.* **34**, 247). Färberische Eigenschaften: W., *M.* **34**, 254.

[2.4-Dibrom-benzol]-⟨1 azo 1⟩-[naphthol-(2)-sulfonsäure-(8)] $C_{16}H_{10}O_4N_2Br_2S = C_6H_3Br_2\cdot N:N\cdot C_{10}H_5(OH)\cdot SO_3H$. *B.* Durch Kupplung von 2.4-Dibrom-benzoldiazoniumsalz mit Naphthol-(2)-sulfonsäure-(8) in sodaalkalischer Lösung (WEBER, *M.* **34**, 251). — $NaC_{16}H_9O_4N_2Br_2S$. Färberische Eigenschaften: W., *M.* **34**, 254.

[2-Jod-benzol]-⟨1 azo 1⟩-[naphthol-(2)-sulfonsäure-(8)] $C_{16}H_{11}O_4N_2IS = C_6H_4I\cdot N:N\cdot C_{10}H_5(OH)\cdot SO_3H$. *B.* Durch Kupplung von 2-Jod-benzoldiazoniumsalz mit Naphthol-(2)-sulfonsäure-(8) in sodaalkalischer Lösung (WEBER, *M.* **34**, 247). — $NaC_{16}H_{10}O_4N_2IS$. Rotes Pulver. Leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol und Äther. Färberische Eigenschaften: W., *M.* **34**, 254.

[3-Jod-benzol]-⟨1 azo 1⟩-[naphthol-(2)-sulfonsäure-(8)] $C_{16}H_{11}O_4N_2IS = C_6H_4I\cdot N:N\cdot C_{10}H_5(OH)\cdot SO_3H$. — $NaC_{16}H_{10}O_4N_2IS$. Färberische Eigenschaften: WEBER, *M.* **34**, 254.

[4-Jod-benzol]-⟨1 azo 1⟩-[naphthol-(2)-sulfonsäure-(8)] $C_{16}H_{11}O_4N_2IS = C_6H_4I\cdot N:N\cdot C_{10}H_5(OH)\cdot SO_3H$. — $NaC_{16}H_{10}O_4N_2IS$. Färberische Eigenschaften: WEBER, *M.* **34**, 254.

Benzol-⟨1 azo 1⟩-benzol-⟨4 azo 1⟩-[naphthol-(2)-sulfonsäure-(8)] $C_{22}H_{16}O_4N_4S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kupplung von diazotiertem 4-Amino-azobenzol mit Naphthol-(2)-sulfonsäure-(8) (I. G. Farbenind., Priv.-Mitt.). — Bestimmung des Natriumsalzes (Echtscharlach PX) durch Titration mit $Na_2S_2O_4$: SIEGMUND, *M.* **33**, 1439; durch Titration mit Titantrichlorid: SALVATERRA, *M.* **34**, 265.

HO3S ·OH ·N:N· ·N:N·

m-Xylol-⟨4 azo 1⟩-[naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.6)] $C_{18}H_{16}O_7N_2S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kupplung von diazotiertem 4-Amino-m-xylol mit Naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.6) in alkal. Lösung (Höchster Farbw., D. R. P. 3229; *Frdl.* **1**, 377; *Schultz, Tab.* 7. Aufl., No. 95). — Natriumsalz. Adsorption an anorganischen Krystallen: MARC, *Ph. Ch.* **75**, 719; **81**, 653. Absorptionsspektrum der wäßr. Lösungen zwischen 800 und 200 mμ: MASSOL, FAUCON, *Bl.* [4] **13**, 805; **15**, 148. Findet unter der Bezeichnung Ponceau 2 R als Farbstoff Verwendung *(Schultz)*.

·OH —N:N· ·CH3 HO3S· ·SO3H CH3

Pseudocumol-⟨5 azo 1⟩-[naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.6)] $C_{19}H_{18}O_7N_2S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kupplung von diazotiertem Pseudocumidin mit Naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.6) in alkal. Lösung (Höchster Farbw., D. R. P. 3229; *Frdl.* **1**, 377; *Schultz*,

CH3 ·OH N:N· ·CH3 HO3S· ·SO3H CH3

Tab. 7. Aufl., No. 100). — Natriumsalz. Diffusion in Wasser und Gelatine: HERZOG, POLOTZKY, *Ph. Ch.* **87**, 454. Findet unter der Bezeichnung Ponceau 3R als Farbstoff Verwendung *(Schultz)*.

1-α-Naphthalinazo-naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.6), Naphthalin-⟨1 azo 1⟩-[naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.6)], 2-Oxy-[1.1'-azonaphthalin]-disulfonsäure-(3.6) $C_{20}H_{14}O_7N_2S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kupplung von diazotiertem 1-Amino-naphthalin mit Naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.6) in alkal. Lösung (Höchster Farbw., D. R. P. 3229; *Frdl.* 1, 378; BASF, D. R. P. 5411; *Frdl.* 1, 358; *Schultz, Tab.* 7. Aufl., No. 123). — Natriumsalz. Absorptionsspektrum der verdünnten wäßrigen Lösung zwischen 800 und 200 mμ: MASSOL, FAUCON, *Bl.* [4] **13**, 805; **15**, 148. Lichtabsorption von alkoh. Lösungen und von frischen und gealterten kolloiden Lösungen in Alkohol + Benzol: PIHLBLAD, *Ph. Ch.* **81**, 426. Absorptionsspektrum von mit Bordeaux B angefärbter Gelatine: HNATEK, *C.* **1915 II**, 1231. Findet unter den Bezeichnungen Bordeaux B und Bordeaux R als Farbstoff Verwendung *(Schultz)*.

Benzoesäure-⟨2 azo 1⟩-[naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.6)] $C_{17}H_{12}O_9N_2S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kupplung von diazotierter Anthranilsäure mit Naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.6) (BASF, D. R. P. 282987; *C.* **1915 I**, 815; *Frdl.* **11**, 1201). — Umsetzung mit Chromsalzen: BASF.

[Naphthalin-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 1⟩-[naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.6)], [Naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.6)]-⟨1 azo 4⟩-[naphthalin-sulfonsäure-(1)], 2-Oxy-[1.1'-azonaphthalin]-trisulfonsäure-(3.6.4') $C_{20}H_{14}O_{10}N_2S_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kupplung von diazotierter 4-Amino-naphthalin-sulfonsäure-(1) mit Naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.6) in alkal. Lösung (Höchster Farbw., D. R. P. 3229; *Frdl.* 1, 379; BASF, D. R. P. 5411; *Frdl.* 1, 358; *Schultz, Tab.* 7. Aufl., No. 212). — Natriumsalz. Absorptionsspektrum wäßr. Lösungen: MASSOL, FAUCON, *Bl.* [4] **13**, 804; **15**, 148. Absorptionsspektrum von mit Bordeaux DH angefärbter Gelatine: HNATEK, *C.* **1915 II**, 1231. Farbreaktionen bei aufeinanderfolgender Einw. von Brom, Hydrazinsulfat und Natriumcarbonat bezw. α-Naphthol und Natriumcarbonat auf das Natriumsalz in Wasser: MATHEWSON, *Chem. N.* **107**, 265. Findet unter den Bezeichnungen Amaranth, Naphthylaminrot G, Echtrot D, Bordeaux S und Bordeaux DH als Farbstoff Verwendung *(Schultz)*.

[3.3'-Dimethyl-diphenylmethan]-4.4'-bis-[⟨azo 1⟩-naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.6)] $C_{35}H_{28}O_{14}N_4S_4$, s. untenstehende Formel. *B.* Durch Kupplung von diazotiertem 4.4'-Diamino-3.3'-dimethyl-diphenylmethan mit Naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.6) in sodaalkalischer Lösung (STEBBINS, *C.* **1918 II**, 956). — Natriumsalz. Scharlachroter Niederschlag. Leicht löslich in Wasser. Färbt Wolle.

Benzol-⟨1 azo 2⟩-phenetol-⟨5 azo 1⟩-[naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.6)] $C_{24}H_{20}O_8N_4S_2$, s. nebenst. Formel. *B.* Aus diazotiertem 2-Benzolazo-5-amino-phenetol durch Kupplung mit Naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.6) (REVERDIN, RILLIET, VERNET, *Bl.* [4] **23**, 384). — Rotviolettes Pulver. — Färbt Seide und Wolle mit violettroter Farbe.

[3.3'-Dimethyl-diphenylessigsäure]-4.4'-bis-[⟨azo 1⟩-naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.6)] $C_{36}H_{28}O_{16}N_4S_4$, s. untenstehende Formel. *B.* Durch Kupplung von diazotierter 4.4'-Diamino-3.3'-dimethyl-diphenylessigsäure mit Naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.6) in sodaalkalischer Lösung (HELLER, *A.* **375**, 274).

1-Benzolazo-naphthol-(2)-disulfonsäure-(6.8) $C_{16}H_{12}O_7N_2S_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 300)*. Bestimmung von Orange G durch Titration mit $Na_2S_2O_4$: SIEGMUND, *M.* **33**, 1438. Zur Titration mit Titantrichlorid vgl. SALVATERRA, *M.* **34**, 266.

1-α-Naphthalinazo-naphthol-(2)-disulfonsäure-(6.8), Naphthalin-⟨1 azo 1⟩-[naphthol-(2)-disulfonsäure-(6.8)], 2-Oxy-[1.1′-azonaphthalin]-disulfonsäure-(6.8) $C_{20}H_{14}O_7N_2S_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 301)*. — Natriumsalz, Krystallponceau (*Schultz, Tab.* 7. Aufl., No. 126). Adsorption durch Fasertonerde, Bolus und Blutkohle: FREUNDLICH, POSER, *C.* **1915** I, 778. Adsorption an Fasern bei Säurezusatz: LAKE, *J. phys. Chem.* **20**, 784. Verteilung zwischen Wasser und Isobutylalkohol: REINDERS, *C.* **1913** II, 2180. Brechungsindices wäßr. Lösungen: VAN DER PLAATS, *Ann. Phys.* [4] **47**, 457. Absorptionsspektrum wäßr. Lösungen: MASSOL, FAUCON, *Bl.* [4] **13**, 804; **15**, 148; VAN DER P. Wird durch Bacillus coli und Proteus zersetzt (SISLEY, PORCHER, PANISSET, *C. r.* **152**, 1795). Wird im Organismus des Hundes nach oraler Verabreichung gespalten; im Harn und in den Exkrementen tritt α-Naphthylamin auf (SISLEY, PORCHER, *C. r.* **152**, 1064). Bestimmung durch Titration mit $Na_2S_2O_4$: SIEGMUND, *M.* **33**, 1439; mit Titantrichlorid und mit Methylenblau: SALVATERRA, *M.* **34**, 263. — Salz des Biguanids $2C_2H_7N_5 + C_{20}H_{14}O_7N_2S_2$. Schwer löslich (RADLBERGER, *H.* **68**, 393).

Diphenyläther-⟨4 azo 1⟩-[naphthol-(2)-disulfonsäure-(6.8)] $C_{22}H_{16}O_8N_2S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kupplung von diazotiertem 4-Amino-diphenyläther mit Naphthol-(2)-disulfonsäure-(6.8) (MAILHE, *C. r.* **154**, 1242; *Bl.* [4] **11**, 1015). — Rote Krystalle. Absorptionsspektrum in alkoh. Lösung: M. — Färbt Wolle und Seide aus saurem Bade carminrot.

[Naphthalin-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 1⟩-[naphthol-(2)-disulfonsäure-(6.8)], [Naphthol-(2)-disulfonsäure-(6.8)]-⟨1 azo 4⟩-[naphthalin-sulfonsäure-(1)], 2-Oxy-[1.1′-azonaphthalin]-trisulfonsäure-(6.8.4′) $C_{20}H_{14}O_{10}N_2S_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotierter 4-Amino-naphthalin-sulfonsäure-(1) durch Kupplung mit Naphthol-(2)-disulfonsäure-(6.8) in alkal. Lösung (Höchster Farbw., D. R. P. 36491; *Frdl.* **1**, 382; *Schultz, Tab.* 7. Aufl., No. 213). — Natriumsalz. Diffusion in Wasser und Gelatine: HERZOG, POLOTZKY, *Ph. Ch.* **87**, 455. Absorptionsspektrum wäßr. Lösungen: MASSOL, FAUCON, *Bl.* [4] **13**, 804; **15**, 148. Absorptionsspektrum von mit Neucoccin angefärbter Gelatine: HNATEK, *C.* **1915** II, 1231. Farbreaktionen bei aufeinanderfolgender Einw. von Brom, Hydrazinsulfat und Natriumcarbonat bezw. α-Naphthol und Natriumcarbonat auf Neucoccin in Wasser: MATHEWSON, *Chem. N.* **107**, 265. Findet unter den Bezeichnungen Neucoccin und Ponceau H R als Farbstoff Verwendung *(Schultz)*.

Benzol-⟨1 azo 1⟩-benzol-⟨4 azo 1⟩-[naphthol-(2)-disulfonsäure-(6.8)] $C_{22}H_{16}O_7N_4S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kupplung von diazotiertem 4-Amino-azobenzol mit Naphthol-(2)-disulfonsäure-(6.8) (Höchster Farbw., D. R. P. 36491; *Frdl.* **1**, 382; *Schultz, Tab.* 7. Aufl., No. 539). — Natriumsalz. Bestimmung durch Titration mit $Na_2S_2O_4$: SIEGMUND, *M.* **33**, 1441; mit Titantrichlorid und mit Methylenblau: SALVATERRA, *M.* **34**, 265. Findet unter der Bezeichnung Baumwollscharlach als Farbstoff Verwendung *(Schultz)*.

2. Azoderivate von Sulfonsäuren der Dioxy-Verbindungen.

2-Benzolazo-1.8-dioxy-naphthalin-disulfonsäure-(3.6) $C_{16}H_{12}O_8N_2S_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 301)*. — Natriumsalz. Diffusion in Wasser und in Gelatine: HERZOG, POLOTZKY, *Ph. Ch.* **87**, 453.

Benzol-⟨1 azo 2⟩-phenetol-⟨5 azo 2⟩-[1.8-dioxy-naphthalin-disulfonsäure-(3.6)] $C_{24}H_{20}O_9N_4S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem 6-Benzolazo-3-amino-phenetol und 1.8-Dioxy-naphthalin-disulfonsäure-(3.6) in alkal. Lösung (REVERDIN, RILLIET, VERNET, *Bl.* [4] **23**, 384). — Färbt ungebeizte Wolle bläulichviolett, mit Chrom gebeizte Wolle blaugrau.

L. Azoderivate der Oxo-sulfonsäuren.

[Benzaldehyd-sulfonsäure-(2)]-⟨4 azo 4⟩-phenetol, Phenetol-⟨4 azo 4⟩-[benzaldehyd-sulfonsäure-(2)], 4′-Äthoxy-4-formyl-azobenzol-sulfonsäure-(3) $C_{15}H_{14}O_5N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Chrysophenin G (Natriumsalz des [Stilben-disulfonsäure-(2.2′)]-4.4′-bis-[⟨azo4⟩-phenetols]) durch Oxydation mit Permanganat bei 0—5° (GREEN, SEN, *Soc.* 97, 2243). — $KC_{15}H_{13}O_5N_2S$. Orangefarbene Nadeln (aus Wasser). Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser. Löslich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe; die Lösung wird auf Zusatz von Wasser gelb. — $Ba(C_{15}H_{13}O_5N_2S)_2$.

HO_3S
$OHC\cdot C_6H_3\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$

Phenetol-⟨4 azo 4⟩-[(2-sulfo-benzaldehyd)-anil] $C_{21}H_{19}O_4N_3S = C_6H_5\cdot N:CH\cdot C_6H_3(SO_3H)\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Kaliumsalz der Phenetol-⟨4azo4⟩-[benzaldehyd-sulfonsäure-(2)] und Anilin in siedender verdünnter Essigsäure (GREEN, SEN, *Soc.* 97, 2244). — Orangegelbe Krystalle (aus verd. Alkohol). Fast unlöslich in kaltem, löslich in heißem Wasser. Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelblichroter Farbe. Färbt Wolle gelb.

Phenetol-⟨4 azo 4⟩-[(2-sulfo-benzaldehyd)-(4-nitro-anil)] $C_{21}H_{18}O_6N_4S = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot C_6H_3(SO_3H)\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Kaliumsalz der Phenetol-⟨4azo4⟩-[benzaldehyd-sulfonsäure-(2)] und 4-Nitro-anilin in siedender verdünnter Essigsäure (GREEN, SEN, *Soc.* 97, 2245). — $KC_{21}H_{17}O_6N_4S$. Orangerote Nadeln (aus verd. Alkohol). Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser. Färbt Wolle in neutralem oder saurem Bad rotgelb.

Phenetol-⟨4 azo 4⟩-[(2-sulfo-benzaldehyd)-α-naphthylimid] $C_{25}H_{21}O_4N_3S = C_{10}H_7\cdot N:CH\cdot C_6H_3(SO_3H)\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Kaliumsalz der Phenetol-⟨4azo4⟩-[benzaldehyd-sulfonsäure-(2)] und α-Naphthylamin bei Gegenwart von Salzsäure (GREEN, SEN, *Soc.* 97, 2246). — $KC_{25}H_{20}O_4N_3S$. Orangefarbene Nadeln (aus verd. Alkohol). Schwer löslich in kaltem Wasser. Löslich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe. Färbt Wolle in neutralem oder saurem Bad rotgelb.

Phenetol-⟨4 azo 4⟩-[(2-sulfo-benzaldehyd)-β-naphthylimid] $C_{25}H_{21}O_4N_3S = C_{10}H_7\cdot N:CH\cdot C_6H_3(SO_3H)\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Kaliumsalz der Phenetol-⟨4azo4⟩-[benzaldehyd-sulfonsäure-(2)] und β-Naphthylamin bei Gegenwart von Salzsäure (GREEN, SEN, *Soc.* 97, 2246). — $KC_{25}H_{20}O_4N_3S$. Orangefarbene Nadeln (aus verd. Alkohol). Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser. Löslich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe. Färbt Wolle rotgelb.

Phenetol-⟨4 azo 4⟩-[(2-sulfo-benzaldehyd)-(4-oxy-anil)] $C_{21}H_{19}O_5N_3S = HO\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot C_6H_3(SO_3H)\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Kaliumsalz der Phenetol-⟨4azo4⟩-[benzaldehyd-sulfonsäure-(2)] und 4-Amino-phenol bei Gegenwart von Salzsäure (GREEN, SEN, *Soc.* 97, 2245). — $KC_{21}H_{18}O_5N_3S$. Orangefarbene Nadeln (aus verd. Alkohol). Leicht löslich in heißem Wasser. Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelblichroter Farbe. Färbt Wolle rotgelb.

Phenetol-⟨4 azo 4⟩-[(2-sulfo-benzaldehyd)-(4-oxy-3-carboxy-anil)] $C_{22}H_{19}O_7N_3S = HO_2C\cdot C_6H_3(OH)\cdot N:CH\cdot C_6H_3(SO_3H)\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Kaliumsalz der Phenetol-⟨4azo4⟩-[benzaldehyd-sulfonsäure-(2)] und 5-Amino-salicylsäure in siedender verdünnter Essigsäure (GREEN, SEN, *Soc.* 97, 2245). — $K_2C_{22}H_{17}O_7N_3S$. Orangefarbene Nadeln (aus verd. Alkohol). Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser. Färbt Wolle rotgelb.

Phenetol-⟨4 azo 4⟩-[(2-sulfo-benzaldehyd)-(4-sulfo-anil)] $C_{21}H_{19}O_7N_3S_2 = HO_3S\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot C_6H_3(SO_3H)\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Kaliumsalz der Phenetol-⟨4azo4⟩-[benzaldehyd-sulfonsäure-(2)] und Sulfanilsäure bei Gegenwart von Salzsäure (GREEN, SEN, *Soc.* 97, 2244). — $K_2C_{21}H_{17}O_7N_3S_2$. Orangerote Nadeln (aus verd. Alkohol). Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser. Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelblichroter Farbe. Färbt Wolle gelb.

Phenetol-[4 azo 4⟩-[(2-sulfo-benzaldehyd)-(4-dimethylamino-anil)] $C_{23}H_{24}O_4N_4S = (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot C_6H_3(SO_3H)\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Kaliumsalz der Phenetol-⟨4azo4⟩-[benzaldehyd-sulfonsäure-(2)] und N.N-Dimethyl-p-phenylendiamin in siedender verdünnter Essigsäure (GREEN, SEN, *Soc.* 97, 2245). — $KC_{23}H_{23}O_4N_4S$. Grünlichglänzende Blättchen (aus Kaliumcarbonat-Lösung). Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser. — Färbt Wolle gelb.

N.N′-Bis-[4-(4-äthoxy-benzolazo)-2-sulfo-benzal]-p-phenylendiamin $C_{36}H_{32}O_8N_6S_2 = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_3(SO_3H)\cdot CH:N\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot C_6H_3(SO_3H)\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Kaliumsalz der Phenetol-⟨4azo4⟩-[benzaldehyd-sulfonsäure-(2)] und p-Phenylendiamin bei Gegenwart von Salzsäure (GREEN, SEN, *Soc.* 97, 2246). — $K_2C_{36}H_{30}O_8N_6S_2$. Braungelbes Pulver (aus verd. Alkohol). Schwer löslich in Wasser. Löslich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe. Färbt Wolle und Baumwolle gelb.

N.N′-Bis-[4-(4-äthoxy-benzolazo)-2-sulfo-benzal]-benzidin $C_{42}H_{36}O_8N_6S_2 = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_3(SO_3H)\cdot CH:N\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot C_6H_3(SO_3H)\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Kaliumsalz der Phenetol-⟨4azo4⟩-[benzaldehyd-sulfonsäure-(2)] und Benzidin bei Gegenwart von Salzsäure (GREEN, SEN, *Soc.* **97**, 2247). — $K_2C_{42}H_{34}O_8N_6S_2$. Orangefarbene Nadeln (aus verd. Alkohol). Schwer löslich in kaltem Wasser. Löslich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe. Färbt Wolle rotgelb, Baumwolle gelb.

N.N′-Bis-[4-(4-äthoxy-benzolazo)-2-sulfo-benzal]-hydrazin $C_{30}H_{28}O_8N_6S_2 = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_3(SO_3H)\cdot CH:N\cdot N:CH\cdot C_6H_3(SO_3H)\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Kaliumsalz der Phenetol-⟨4azo4⟩-[benzaldehyd-sulfonsäure-(2)] und Hydrazinsulfat in siedendem Wasser (GREEN, SEN, *Soc.* **97**, 2247). — $K_2C_{30}H_{26}O_8N_6S_2$. Orangefarbene Nadeln. Fast unlöslich in kaltem Wasser. Färbt Wolle in neutralem oder saurem Bad rotgelb.

M. Azoderivate von Sulfonsäuren der Oxy-carbonsäuren.

Phenetol-⟨4 azo 4″⟩-[4.4′-dioxy-triphenylmethan-dicarbonsäure-(3.3′)-sulfonsäure-(2″)] $C_{29}H_{24}O_{10}N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Phenetol-⟨4azo4⟩-[benzaldehyd-sulfonsäure-(2)] und Salicylsäure in konz. Schwefelsäure (GREEN, SEN, *Soc.* **101**, 1117). — Liefert bei der Oxydation mit Nitrosylschwefelsäure einen roten Farbstoff. Färbt Wolle in saurem Bad gelb.

$[HO\cdot C_6H_3(CO_2H)]_2CH\cdot C_6H_3(SO_3H)\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$

Phenetol-⟨4 azo 4″⟩-[4.4′-dioxy-5.5′-dimethyl-triphenylmethan-dicarbonsäure-(3.3′)-sulfonsäure-(2″)] $C_{31}H_{28}O_{10}N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Phenetol-⟨4azo4⟩-[benzaldehyd-sulfonsäure-(2)] und 3-Methyl-salicylsäure in kalter konzentrierter Schwefelsäure (GREEN, SEN, *Soc.* **101**, 1115). — Orangerote Krystalle (aus verd. Salzsäure). — Liefert bei der Oxydation mit Nitrosylschwefelsäure bei 50° Phenetol-⟨4 azo 4″⟩-[4′-oxy-5.5′-dimethyl-fuchson-dicarbonsäure-(3.3′)-sulfonsäure-(2″)] (s. u.). Färbt Wolle in saurem Bad orangegelb.

$[HO\cdot C_6H_2(CO_2H)(CH_3)]_2CH\cdot C_6H_3(SO_3H)\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$

N. Azoderivate von Sulfonsäuren der Oxy-oxo-carbonsäuren.

Phenetol-⟨4 azo 4″⟩-[4′-oxy-5.5′-dimethyl-fuchson-dicarbonsäure-(3.3′)-sulfonsäure-(2″)] $C_{31}H_{26}O_{10}N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Phenetol-⟨4 azo 4″⟩-[4.4′-dioxy-5.5′-dimethyl-triphenylmethan-dicarbonsäure-(3.3′)-sulfonsäure-(2″)] (s. o.) durch Oxydation mit Nitrosylschwefelsäure bei 50° (GREEN, SEN, *Soc.* **101**, 1116). — Dunkelrote Nadeln (aus Salzsäure). Löslich in Wasser mit roter, in Alkali mit blauroter, in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe. Färbt Wolle in saurem Bad rot.

$O:C_6H_2(CO_2H)(CH_3):C[C_6H_2(OH)(CO_2H)(CH_3)]\cdot C_6H_3(SO_3H)\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$

O. Azoderivate der Amine, Amino-azo-Verbindungen.

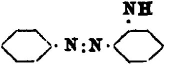
1. Azoderivate der Monoamine.

a) Azoderivate der Monoamine $C_nH_{2n-5}N$.

1. Azoderivate des Anilins $C_6H_7N = C_6H_5\cdot NH_2$.

Derivate von $H_2N\cdot C_6H_4\cdot N:NH$.

2-Benzolazo-anilin, 2-Amino-azobenzol, o-Amino-azobenzol $C_{12}H_{11}N_3$, s. nebenstehende Formel (*S. 303*). Diffusion des Hydrochlorids in Gelatinegallerte: SKRAUP, *B.* **49**, 2149. Einfluß auf die Zersetzungs-

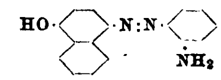


geschwindigkeit des Diazoessigsäureäthylesters in Äthylalkohol bei Gegenwart von Pikrinsäure: SNETHLAGE, *Ph. Ch.* **85**, 224. — Gibt bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure Anilin und o-Phenylendiamin (F. H. WITT, *B.* **45**, 2383). Kondensiert sich in Eisessig + wenig Salzsäure mit Formaldehyd zu 1-Anilino-benzimidazol, mit Benzaldehyd zu 1-Anilino-2-phenyl-benzimidazol (W., *B.* **46**, 2559; vgl. O. FISCHER, *J. pr.* [2] **104**, 102).

2-Benzolazo-N-acetyl-anilin, 2-Benzolazo-acetanilid, 2-Acetamino-azobenzol $C_{14}H_{13}ON_3 = C_6H_5\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von o-Amino-azobenzol mit Essigsäureanhydrid (F. H. WITT, *B.* **45**, 2383). — Rötlichgelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 126°.

2-Benzolazo-N-benzoyl-anilin, 2-Benzamino-azobenzol $C_{19}H_{15}ON_3 = C_6H_5\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzoyl-o-phenylendiamin und Nitrosobenzol in Eisessig + Alkohol in der Kälte (F. H. WITT, *B.* **45**, 2382). — Rotgelbe Nadeln (aus Eisessig oder Methanol). F: 122°. Fast unlöslich in Äther.

Anilin-⟨2 azo 4⟩-naphthol-(1) $C_{16}H_{13}ON_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von [2-Nitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-naphthol-(1) mit Ammoniumsulfid-Lösung (GHOSH, WATSON, *Soc.* **111**, 824). — Brauner Niederschlag. F: 195—196°. Sehr leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln, schwer löslich in Wasser.



Acetanilid-⟨2 azo 2⟩-acetanilid, 2.2′-Bis-acetamino-azobenzol, o.o′-Azoacetanilid $C_{16}H_{16}O_2N_4 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$ *(S. 303)*. *B.* Neben anderen Produkten bei der Reduktion von 2-Nitro-acetanilid mit Natriumamalgam in Alkohol + Essigsäure (v. NIEMENTOWSKI, *B.* **43**, 3025).

[4-Chlor-benzol]-⟨1 azo 2⟩-[5-chlor-anilin], 4.4′-Dichlor-2-amino-azobenzol $C_{12}H_9N_3Cl_2 = C_6H_4Cl\cdot N:N\cdot C_6H_3Cl\cdot NH_2$. *B.* In sehr geringer Menge beim Erwärmen von 4.4′-Dichlor-diazoaminobenzol (Syst. No. 2228) mit 4-Chlor-anilin und salzsaurem 4-Chlor-anilin auf 65° (NORMAN, *Soc.* **101**, 1916). — Rote Tafeln (aus Benzol). F: 140°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Petroläther. — Die orangerote Lösung in konz. Schwefelsäure wird beim Verdünnen grün.

[4-Chlor-benzol]-⟨1 azo 2⟩-[5-chlor-acetanilid], 4.4′-Dichlor-2-acetamino-azobenzol $C_{14}H_{11}ON_3Cl_2 = C_6H_4Cl\cdot N:N\cdot C_6H_3Cl\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen der vorangehenden Verbindung mit Essigsäureanhydrid in Eisessig (NORMAN, *Soc.* **101**, 1916). — Gelbe Nadeln (aus Essigester). F: 186°.

[4-Brom-benzol]-⟨1 azo 2⟩-[5-brom-anilin], 4.4′-Dibrom-2-amino-azobenzol $C_{12}H_9N_3Br_2 = C_6H_4Br\cdot N:N\cdot C_6H_3Br\cdot NH_2$. *B.* In sehr geringer Menge beim Erwärmen von 4.4′-Dibrom-diazoaminobenzol mit 4-Brom-anilin und salzsaurem 4-Brom-anilin auf 65° (NORMAN, *Soc.* **101**, 1915). — Rote Nadeln (aus Benzol). F: 146—147°. Leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln. — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine orangerote Färbung.

[4-Brom-benzol]-⟨1 azo 2⟩-[5-brom-acetanilid], 4.4′-Dibrom-2-acetamino-azobenzol $C_{14}H_{11}ON_3Br_2 = C_6H_4Br\cdot N:N\cdot C_6H_3Br\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen der vorangehenden Verbindung mit Eisessig und Essigsäureanhydrid (NORMAN, *Soc.* **101**, 1916). — Gelbliche Nadeln (aus Essigester). F: 205°.

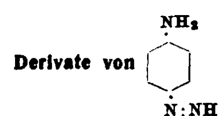
Derivate von $NH_2\cdot C_6H_4\cdot N:NH$ (3-Stellung)

[N-p-Toluolsulfonyl-N-methyl-anilin]-⟨3 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{24}H_{21}O_3N_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem N-p-Toluolsulfonyl-N-methyl-m-phenylendiamin und β-Naphthol in alkal. Lösung (MORGAN, MICKLETHWAIT, *Soc.* **101**, 145). — Orangefarbene Nadeln (aus Benzol). F: 185°.

Anilin-⟨3 azo 3⟩-anilin, 3.3′-Diamino-azobenzol, m.m′-Azoanilin $C_{12}H_{12}N_4 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot NH_2$ *(S. 305)*. — Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol $C_{12}H_{12}N_4 + C_6H_3O_6N_3$. Dunkelrotbraune Nadeln. F: 188° (korr.) (SUDBOROUGH, BEARD, *Soc.* **97**, 787).

3-Benzolazo-4.6-dinitro-anilin, 4.6-Dinitro-3-amino-azobenzol $C_{12}H_9O_4N_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 4.6-Dinitro-3-amino-hydrazobenzol mit Eisenchlorid in Eisessig (FRIES, ROTH, *A.* **389**, 343). — Rote Nadeln. F: 200°. Schwer löslich in Benzin, ziemlich schwer in Alkohol, leichter in Eisessig und Benzol. Leicht löslich in alkoh. Natronlauge mit roter Farbe.

3 - Benzolazo - 4.6 - dinitro - acetanilid, 4.6 - Dinitro - 3 - acetamino - azobenzol $C_{14}H_{11}O_5N_5 = C_6H_5\cdot N:N\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Bei der Oxydation von 4.6-Dinitro-3-acetamino-hydrazobenzol mit Eisenchlorid oder salpetriger Säure oder beim Behandeln von 4.6-Dinitro-3-amino-azobenzol mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (FRIES, ROTH, *A.* **389**, 343). — Rote Nadeln (aus Eisessig). F: 175°.

Derivate von 

4-Benzolazo-anilin, 4-Amino-azobenzol, p-Amino-azobenzol, Anilingelb $C_{12}H_{11}N_3$ = ⟨ ⟩·N:N·⟨ ⟩·NH_2 *(S. 307).* Die von SCHAUM, SCHAELING, KLAUSING (*A.* **411**, 193) beobachtete instabile Modifikation konnte nicht gefunden werden (MÜLLER, *Ph. Ch.* **86**, 233). Sehr schwer löslich in Ligroin (Unterschied gegenüber 2-Amino-azobenzol) (F. H. WITT, *B.* **46**, 2558). Absorptionsspektrum von dampfförmigem 4-Amino-azobenzol: PURVIS, *Soc.* **105**, 596. Magnetische Susceptibilität: PASCAL, *C. r.* **150**, 1168; *Bl.* [4] **9**, 870. — Diffusion des Hydrochlorids in Gelatinegallerte: SKRAUP, *B.* **49**, 2149. Absorptionsspektrum in Lösung: PURVIS, *Soc.* **105**, 596; in wäßrig-alkoholischer Salzsäure: HEWITT, THOLE, *Soc.* **97**, 513; GHOSH, WATSON, *Soc.* **111**, 817; in Alkohol, konz. Salzsäure, wäßrig-alkoholischer Salzsäure, konz. Schwefelsäure: BALY, HAMPSON, *Soc.* **107**, 251; in Alkohol, Eisessig, alkoh. Salzsäure, konzentrierter und rauchender Schwefelsäure: KEHRMANN, HEMPEL, *B.* **50**, 861. — Über die Lichtempfindlichkeit von salzsaurem 4-Amino-azobenzol vgl. GEBHARD, *J. pr.* [2] **84**, 595. 4-Amino-azobenzol liefert in Eisessig-Lösung bei Zimmertemperatur mit der berechneten Menge konz. Wasserstoffperoxyd 4.4'-Bis-benzolazo-azobenzol, mit überschüssigem Wasserstoffperoxyd 4.4'-Bis-benzolazo-azoxybenzol (VALORI, *R. A. L.* [5] **23** II, 213). Beim Zusatz einer alkoholisch-essigsauren Lösung von 4-Amino-azobenzol zu Natriumnitrit-Lösung erhält man 1.3.5-Tris-[4-benzolazo-phenyl]-pentazdien-(1.4) (Syst. No. 2251) (ORNDORFF, RAY, *Am.* **44**, 39). — Giftwirkung des Hydrochlorids in Verbindung mit Platinchlorid: SELLEI, *Bio. Z.* **49**, 468. — Zur Verwendung als Farbstoff vgl. *Schultz, Tab.* 7. Aufl., No. 26. Überführung in fettlösliche Disazofarbstoffe: BASF, D. R. P. 278079; *C.* **1914** II, 901; *Frdl.* **11**, 1197. Verwendung zur Darstellung von Schwefelfarbstoffen: AGFA, D. R. P. 295254; *C.* **1917** I, 41; *Frdl.* **12**, 925. — Die Lösung in rauchender Schwefelsäure (25% SO_3-Gehalt) ist rot; die Lösung in konz. Schwefelsäure ist goldgelb und wird beim Verdünnen mit wenig Wasser blaurot (KEHRMANN, *B.* **48**, 1935). Quantitative Bestimmung durch Diazotieren mit n/5 oder 1n-Natriumnitrit-Lösung in wäßrig-alkoholischer Salzsäure bei 5—8°: NEITZEL, *Ch. Z.* **43**, 472.

$C_{12}H_{11}N_3 + HCl$. Existiert außer in einer blauvioletten und einer hellroten Form noch in einer fast schwarzen, graphitähnlichen krystallinischen Form, die entsteht, wenn man die hellrote Form nach der Darstellung in der Reaktionsflüssigkeit aufbewahrt; beim Umkrystallisieren aus Alkohol geht die schwarze Form in die violette über (HANTZSCH, *B.* **46**, 1552). — Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol $C_{12}H_{11}N_3 + C_6H_3O_6N_3$. Orangefarbene Blättchen. F: 156—157° (OSTROMYSSLENSKI, *J. pr.* [2] **84**, 500).

[4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-anilin, 4'-Nitro-4-amino-azobenzol $C_{12}H_{10}O_2N_4 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot NH_2$ *(S. 311).* *B.* Neben anderen Produkten beim Erhitzen von 4.4'-Dinitro-hydrazobenzol mit Alkohol in einer Stickstoff-Atmosphäre im Rohr auf 170° (O. N. WITT, KOPETSCHNI, *B.* **45**, 1147). — Krystalle (aus Toluol). F: 216°.

[4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-[N-methyl-anilin], 4'-Nitro-4-methylamino-azobenzol $C_{13}H_{12}O_2N_4 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH_3$ *(vgl. S. 311).* *B.* Neben anderen Produkten beim Erwärmen einer Lösung von 4.4'-Dinitro-hydrazobenzol in wäßr. Aceton mit Dimethylsulfat und Kalilauge (O. N. WITT, KOPETSCHNI, *B.* **45**, 1140). Beim Erhitzen von 4'-Nitro-N-methyl-diazoaminobenzol (Syst. No. 2228) mit Methylanilin und Essigsäure (W., K., *B.* **45**, 1142). — Dichroitische (granatrot bis stahlblau) Blättchen (aus Alkohol oder Eisessig), blaue Prismen und Nadeln (aus Benzol). F: 206—207°. Löslich in siedender verdünnter Salzsäure mit roter Farbe.

4-Benzolazo-N.N-dimethyl-anilin, 4-Dimethylamino-azobenzol $C_{14}H_{15}N_3 = C_6H_5\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$ *(S. 312).* *B.* Beim Erhitzen von p-Nitroso-dimethylanilin mit Anilin in Gegenwart von Jod auf 140°, neben anderen Produkten (KNOEVENAGEL, *J. pr.* [2] **89**, 50). Man versetzt eine Lösung von Dimethylanilin in Alkohol mit einer durch Natriumdicarbonat neutralisierten Lösung von diazotiertem Anilin (WOROSHZOW, Ж. **47**, 1730; *C.* **1916** II, 261). Wärmetönung der Bildung aus Benzoldiazoniumacetat und Dimethylanilin: SWIETOSLAWSKI, *B.* **43**, 1484. — F: 116—117° (W.; CASALE, *G.* **45** II, 400), 117° (KN.). 4-Dimethylamino-azobenzol löst sich bei 20—25° in Wasser zu ca. 0,02%, in Pyridin zu ca. 28%, in 50%igem wäßrigem Pyridin zu ca. 4,5% (DEHN, *Am. Soc.* **39**, 1400). Diffusion

des Hydrochlorids in Gelatinegallerte: SKRAUP, *B.* 49, 2149. Lösungswärme in Eisessig: S. Absorptionsspektrum in Alkohol, Eisessig, alkoh. Salzsäure, konzentrierter und rauchender Schwefelsäure: KEHRMANN, HEMPEL, *B.* 50, 865; in Alkohol, konz. Schwefelsäure, verdünnter wäßrig-alkoholischer Salzsäure und konzentrierter wäßriger Salzsäure: BALY, HAMPSON, *Soc.* 107, 252; in wäßriger und alkoholischer Salzsäure und konz. Schwefelsäure: HANTZSCH, *B.* 46, 1542, 1551, 1554; in sehr verd. Salzsäure: H., *B.* 52, 521; Absorptionsspektrum des Oxalats in Äther: H., *B.* 46, 1542, 1551. Lichtabsorption kolloidaler Lösungen in verd. Alkohol: PIHLBLAD, *C.* 1918 II, 93. — Das Dinitrat gibt bei vorsichtigem Erwärmen unter Ligroin 4-Nitro-dimethylanilin und Benzoldiazoniumnitrat (CASALE, *G.* 45 II, 400). Beim Behandeln der Eisessig-Lösung mit konz. Wasserstoffperoxyd entsteht 4-Dimethylamino-azoxybenzol-N[4]-oxyd (S. 392) (ANGELI, *R. A. L.* [5] 24 I, 1191). Wird beim Erhitzen mit wäßrig-alkoholischer Natriumdisulfit-Lösung in Anilin und andere Produkte gespalten (WOROSHZOW, Ж. 47, 1730; *C.* 1916 II, 261). Beim Behandeln mit Formaldehyd und $NaHSO_3$ in wäßrig-alkoholischer Lösung erhält man das Natriumsalz einer Verbindung $C_{15}H_{17}O_3N_3S$ [Orangegelbe Krystalle; F: 113°; schwer löslich in Wasser] (LAMI, *C.* 1916 I, 1066). — 4-Dimethylamino-azobenzol findet Verwendung als Indicator in der Alkalimetrie (vgl. KRUYT, KOLTHOFF, *C.* 1917 II, 670); eignet sich besonders zur Bestimmung der Härte des Wassers (NORTON, KNOWLES, *Am. Soc.* 38, 877). Einfluß von Neutralsalzen auf den Umschlagspunkt: KOLTHOFF, *C.* 1916 II, 277. Zur Anwendung als Farbstoff vgl. *Schultz, Tab.* 7. Aufl., No. 28. — $C_{14}H_{15}N_3 + HNO_3$. Violette Tafeln (aus salpetersäurehaltigem Alkohol). Wird bei 110° farblos und zeigt dann den Schmelzpunkt der freien Base (CASALE, *G.* 45 II, 400). — $C_{14}H_{15}N_3 + 2HNO_3$. Rote Krystalle (C., *G.* 45 II, 399). — Verbindung mit 1.3.5-Trinitrobenzol $C_{14}H_{15}N_3 + 2C_6H_3O_6N_3$. Rotschwarze Tafeln. F: 135,5° (SUDBOROUGH, *Soc.* 109, 1346).

[3-Nitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-[N.N-dimethyl-anilin], 3′-Nitro-4-dimethylamino-azobenzol $C_{14}H_{14}O_2N_4 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$ *(S. 312).* Absorptionsspektrum in Alkohol: BALY, TUCK, MARSDEN, *Soc.* 97, 1496.

[4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-[N.N-dimethyl-anilin], 4′-Nitro-4-dimethylamino-azobenzol $C_{14}H_{14}O_2N_4 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$ *(S. 313).* Absorptionsspektrum in Alkohol: BALY, TUCK, MARSDEN, *Soc.* 97, 1497.

4-Benzolazo-N.N-dimethyl-anilin-hydroxymethylat, 4-Dimethylamino-azobenzol-hydroxymethylat, Trimethyl-[4-benzolazo-phenyl]-ammoniumhydroxyd $C_{15}H_{19}ON_3 = C_6H_5\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$ *(S. 313).* Absorptionsspektrum des Chlorids in wäßr. Lösung: HANTZSCH, *B.* 48, 175. Absorptionsspektrum des Jodids in Lösung: HEWITT, THOLE, *Soc.* 97, 513; in Alkohol, konz. Schwefelsäure, verdünnter wäßrig-alkoholischer Salzsäure und konzentrierter wäßriger Salzsäure: BALY, HAMPSON, *Soc.* 107, 253; vgl. a. HAN., *B.* 48, 1330.

4-Benzolazo-N.N-diäthyl-anilin, 4-Diäthylamino-azobenzol $C_{16}H_{19}N_3 = C_6H_5\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot N(C_2H_5)_2$ *(S. 314).* Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 98—99° (WOROSHZOW, Ж. 47, 1730; *C.* 1916 II, 261). — Liefert beim Kochen mit wäßrig-alkoholischer Natriumdisulfit-Lösung N.N-Diäthyl-anilin-sulfonsäure-(4) und Anilin.

[4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-diphenylamin, 4′-Nitro-4-anilino-azobenzol $C_{18}H_{14}O_2N_4 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_6H_5$ *(S. 315).* Dunkelrote Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 152—153° (WOROSHZOW, Ж. 47, 1732; *C.* 1916 II, 261). — Liefert beim Behandeln mit wäßrig-alkoholischer $NaHSO_3$-Lösung und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit verd. Salzsäure auf 180—200° Diphenylamin-sulfonsäure-(4) und andere Produkte.

[4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-[N-äthyl-diphenylamin], 4′-Nitro-4-äthylanilino-azobenzol $C_{20}H_{18}O_2N_4 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot N(C_2H_5)\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Äthyldiphenylamin und diazotiertem 4-Nitro-anilin in Eisessig bei Gegenwart von Natriumacetat (AGFA, D. R. P. 293186; *C.* 1916 II, 293; *Frdl.* 13, 572). — Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol und Eisessig mit roter Farbe. Unlöslich in verd. Säuren. — Überführung in einen braunen Farbstoff durch Erhitzen mit Schwefel bis auf 270°: AGFA.

4-Benzolazo-N.N-dibenzyl-anilin, 4-Dibenzylamino-azobenzol $C_{26}H_{23}N_3 = C_6H_5\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot N(CH_2\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Man diazotiert Anilin in Eisessig oder konz. Ameisensäure und behandelt die Reaktionslösung mit Dibenzylanilin (RUPP, *Ar.* 253, 372). — Rote Krystalle (aus Ameisensäure). Leicht löslich in Ameisensäure.

4-Benzolazo-N-sulfomethyl-anilin, 4-Benzolazo-anilinomethansulfonsäure $C_{13}H_{13}O_3N_3S = C_6H_5\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH_2\cdot SO_3H$. *B.* Das Natriumsalz entsteht aus 4-Amino-azobenzol, Formaldehyd und Natriumdisulfit in warmem verdünntem Alkohol (LEPETIT, *R. A. L.* [5] 26 I, 132; *G.* 47 I, 204). — Purpurrote Kryställchen. — $NaC_{13}H_{12}O_3N_3S$. Orangefarbene Blättchen. Sehr schwer löslich in Wasser.

[4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-[N-sulfomethyl-anilin], 4-[4-Nitro-benzolazo]-anilinomethansulfonsäure $C_{13}H_{12}O_5N_4S = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH_2\cdot SO_3H$. *B.* Das Natriumsalz entsteht aus diazotiertem 4-Nitro-anilin und anilinomethansulfonsaurem Natrium (POPE, WILLETT, *Soc.* 103, 1260). — $NaC_{13}H_{11}O_5N_4S$. Rote Nadeln (aus verd. Alkohol).

4-Benzolazo-N-[β.β.β-trichlor-α-oxy-äthyl]-anilin, 4-[β.β.β-Trichlor-α-oxy-äthyl-amino]-azobenzol, Chloral-p-amino-azobenzol $C_{14}H_{12}ON_3Cl_3 = C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH(OH) \cdot CCl_3$ *(S. 315)*. Existiert in einer stabilen, roten Form und einer instabilen, gelben Form (M. MAYER, *R. A. L.* [5] **23** I, 354).

a) Rote Form. *B.* Entsteht bei der Darstellung aus 4-Amino-azobenzol und Chloral sowie aus der gelben Form beim Zusammenpressen, Schmelzen oder Umkrystallisieren aus Äther, Benzol, Chloroform, Aceton und anderen Lösungsmitteln. Rotes Krystallpulver. F: 136°. Geht beim Umkrystallisieren aus viel Petroläther in die gelbe Form über. Ist in siedendem Benzol teilweise in die Komponenten gespalten.

b) Gelbe Form. *B.* Entsteht beim Umkrystallisieren der roten Form aus viel Petroläther. Goldgelbe Schuppen. F: 116—117°.

Beim Umsetzen von Chloral-p-amino-azobenzol mit Brucin in Benzol erhält man ein Salz $C_{14}H_{12}ON_3Cl_3 + C_{23}H_{26}O_4N_2 + 2C_6H_6$ (rote Krystalle; F: 45—50°; $[\alpha]_D$: —45,7° in Benzol; c = 0,7) und eine amorphe, in Benzol leichter lösliche Fraktion der Drehung $[\alpha]_D$: ca. —286° (in Benzol; c = 3,2). Das Brucinsalz wird äußerst leicht durch Wasser oder verd. Säuren in Brucin, Chloral und 4-Amino-azobenzol gespalten.

4-Benzolazo-N-benzal-anilin, 4-Benzalamino-azobenzol $C_{19}H_{15}N_3 = C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot N:CH \cdot C_6H_5$ *(S. 315)*. F: 130,5° (korr.) (POPE, WILLETT, *Soc.* **103**, 1258). Absorptionsspektrum in Lösung: P., W.

4-Benzolazo-N-[4-nitro-benzal]-anilin, 4-[4-Nitro-benzalamino]-azobenzol $C_{19}H_{14}O_2N_4 = C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus 4-Amino-azobenzol und 4-Nitrobenzaldehyd in Alkohol (POPE, WILLETT, *Soc.* **103**, 1259). — Orangefarbene Tafeln (aus Eisessig). F: 182,2° (korr.). Absorptionsspektrum in Lösung: P., W.

4-Benzolazo-N-[4-methyl-benzal]-anilin, 4-[4-Methyl-benzalamino]-azobenzol $C_{20}H_{17}N_3 = C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Amino-azobenzol und p-Toluylaldehyd in siedendem Alkohol (VORLÄNDER, Priv.-Mitt.). — Rotgelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 120—121°; ist zwischen der Schmelztemperatur und 122° krystallinisch-flüssig (V.; vgl. V., HUTH, *Ph. Ch.* **75**, 642).

[d-Campher]-chinon-[4-benzolazo-anil]-(3) $C_{22}H_{23}ON_3$ = $C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot N:C\diagdown$ / $OC\diagup$ $>C_8H_{14}$. *B.* Beim Erhitzen von [d-Campher]-chinon mit 4-Amino-azobenzol auf dem Wasserbad (SINGH, MAZUMDER, *Soc.* **115**, 574). — Orangefarbene Nadeln (aus verd. Alkohol) vom Schmelzpunkt 129—130° (Zers.) (S., M.), rote Nadeln vom Schmelzpunkt 135° (FORSTER, SPINNER, *Soc.* **115**, 894). Sehr leicht löslich in Methanol, Alkohol, Chloroform, Äther und Eisessig, unlöslich in Wasser (S., M.). $[\alpha]_D^{24}$: +571° (in Methanol; c = 0,18); $[\alpha]_D^{23,5}$: +581° (in Chloroform; c = 0,28) (S., M.); $[\alpha]_D^{20}$: +677° (in Chloroform) (F., SP.).

4-[d-Campheryl-(3)-amino-]-azobenzol, 3-[4-Benzolazo-anilino]-d-campher $C_{22}H_{25}ON_3$ = $C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot HC\diagdown$ / $OC\diagup$ $>C_8H_{14}$. *B.* Durch Reduktion von [d-Campher]-chinon-[4-benzolazo-anil]-(3) in äther. Lösung mit Zinkstaub und 10%iger Kalilauge und Einw. von Luft auf das Reaktionsprodukt (FORSTER, SPINNER, *Soc.* **115**, 894). — Braunrote Platten (aus Alkohol). F: 170°.

4-Benzolazo-N-[4-oxy-benzal]-anilin, 4-[4-Oxy-benzalamino]-azobenzol $C_{19}H_{15}ON_3 = C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Aus 4-Amino-azobenzol und 4-Oxybenzaldehyd in heißem Alkohol (POPE, WILLETT, *Soc.* **103**, 1258). — Orangegelbe Nadeln (aus Toluol). F: 231° (unkorr.). Absorptionsspektrum in Lösung: P., W.

4-Benzolazo-N-anisal-anilin, 4-Anisalamino-azobenzol $C_{20}H_{17}ON_3 = C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ *(S. 315)*. Absorptionsspektrum in Lösung: POPE, WILLETT, *Soc.* **103**, 1259.

4-Benzolazo-N-[2.4-dioxy-benzal]-anilin, 4-[2.4-Dioxy-benzalamino]-azobenzol $C_{19}H_{15}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot N:CH \cdot C_6H_3(OH)_2$. *B.* Aus 4-Amino-azobenzol und Resorcylaldehyd in Alkohol (POPE, WILLETT, *Soc.* **103**, 1259). — Bronzefarbene Blättchen (aus Alkohol). F: 163° (Zers.).

[4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-acetanilid, 4'-Nitro-4-acetamino-azobenzol $C_{14}H_{12}O_3N_4 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ *(S. 316)*. *B.* Beim Behandeln von 4'-Nitro-4-amino-azobenzol mit Acetanhydrid (O. N. WITT, KOPETSCHNI, *B.* **45**, 1148). — Orangerote Nadeln. F: 245—246°.

4-Benzolazo-N-chloracetyl-anilin, 4-Chloracetamino-azobenzol $C_{14}H_{12}ON_3Cl = C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2Cl$. *B.* Aus 4-Amino-azobenzol und Chloressigsäurechlorid in Toluol in Gegenwart von Natronlauge (JACOBS, HEIDELBERGER, *J. biol. Chem.* **21**, 117).

— Goldgelbe Nadeln (aus Toluol). F: 159,5° (korr.). Löslich in heißem Chloroform. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist braunorange. — Verbindung mit Hexamethylentetramin s. Ergw. Bd. I, S. 317.

[4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-[N-methyl-acetanilid], 4′-Nitro-4-[acetylmethylamino]-azobenzol $C_{15}H_{14}O_3N_4 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von 4′-Nitro-4-methylamino-azobenzol mit Acetanhydrid (O. N. WITT, KOPETSCHNI, *B.* **45**, 1141). — Orangerote Nadeln. F: 194—195°.

4-Benzolazo-N.N-diacetyl-anilin, 4-Diacetylamino-azobenzol $C_{16}H_{15}O_2N_3 = C_6H_5\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot N(CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von 4-Amino-azobenzol mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (KALLE & Co., D. R. P. 253884; *C.* **1913** I, 82; *Frdl.* **11**, 1177). — Fast farblose Tafeln. F: 103—104°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

Oxalsäure-anilid-[4-benzolazo-anilid], 4-Benzolazo-oxanilid $C_{20}H_{16}O_2N_4 = C_6H_5\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von 4-Amino-azobenzol mit Oxanilsäureäthylester auf 140—150° (SUIDA, *M.* **32**, 207). — Ockergelbe Schuppen (aus Eisessig). F: 256—257°. Sehr schwer löslich in Benzol. — Wird durch siedende alkoholische Kalilauge unter Bildung von 4-Amino-azobenzol und Oxanilsäure gespalten. — Gibt mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure eine dunkelkarmoisinrote Färbung.

[4-Benzolazo-phenyl]-harnstoff, 4-Ureido-azobenzol $C_{13}H_{12}ON_4 = C_6H_5\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ *(S. 317)*. *B.* Beim Behandeln von 4-Amino-azobenzol mit Harnstoff oder Kaliumcyanat-Lösung in Eisessig (SONN, *B.* **47**, 2443). — Orangerote Blättchen oder Prismen (aus Alkohol). F: 223—224° (unkorr.). Ziemlich leicht löslich in Aceton und Essigester, sehr schwer in Wasser und Benzol, unlöslich in Äther und Ligroin. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe.

α-[4-Benzolazo-anilino]-isobuttersäureamid $C_{16}H_{18}ON_4 = C_6H_5\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C(CH_3)_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus α-Anilino-isobuttersäureamid und Benzoldiazoniumchlorid in verd. Salzsäure (v. WALTHER, HÜBNER, *J. pr.* [2] **93**, 136). — Goldgelbe Nadeln (aus Xylol). F: 217°. Leicht löslich in Alkohol, heißem Äther und Xylol, unlöslich in Wasser und Ligroin. Löslich in 10%iger Salzsäure mit roter Farbe.

3-Oxy-4-[α-(4-benzolazo-anilino)-benzyl]-naphthoesäure-(2)-methylester $C_{31}H_{25}O_3N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3-Oxy-4-[α-chlor-benzyl]-naphthoesäure-(2)-methylester und 2 Mol 4-Amino-azobenzol in siedendem Benzol (ROSLAV, *M.* **34**, 1507). — Orangegelbe Nadeln (aus Chloroform + Alkohol). F: 221°. Leicht löslich in Chloroform und Aceton, löslich in Benzol, schwer löslich in anderen Lösungsmitteln. — Gibt mit Schwefelsäure eine rote Färbung.

$C_6H_5\cdot CH\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_5$; OH ; $CO_2\cdot CH_3$

3-Oxy-4-[4-nitro-α-(4-benzolazo-anilino)-benzyl]-naphthoesäure-(2)-methylester $C_{31}H_{24}O_5N_4 = C_6H_5\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot C_{10}H_5(OH)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Oxy-4-[α-chlor-4-nitro-benzyl]-naphthoesäure-(2)-methylester und 2 Mol 4-Amino-azobenzol in siedendem Benzol (SEIB, *M.* **34**, 1580). — Dunkelchromgelbe Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 154—156°. Leicht löslich in Benzol, schwerer in Äther und Alkohol, schwer in Petroläther. — Ist leicht veränderlich. — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine tiefrotbraune, mit Eisenchlorid eine orangerote Färbung.

3-Oxy-4-[α-(4-benzolazo-anilino)-4-methyl-benzyl]-naphthoesäure-(2)-methylester $C_{32}H_{27}O_3N_3 = C_6H_5\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot C_{10}H_5(OH)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Oxy-4-[α-chlor-4-methyl-benzyl]-naphthoesäure-(2)-methylester und 2 Mol 4-Amino-azobenzol in Benzol (REBEK, *M.* **34**, 1542). — Orangefarbene Prismen (aus Benzol). F: 210° bis 210,5°. Ziemlich leicht löslich in Benzol mit roter Farbe, leichter in Chloroform, schwer in Ligroin und Petroläther, unlöslich in Wasser. — Färbt sich bei Berührung mit Salzsäuredampf carminrot. Gibt mit Eisenchlorid eine rotbraune Färbung. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist tiefgrün und wird auf Zusatz von Wasser oder Salpetersäure rotorange.

3-Oxy-4-[α-(4-benzolazo-anilino)-4-methoxy-benzyl]-naphthoesäure-(2)-methylester $C_{32}H_{27}O_4N_3 = C_6H_5\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH(C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)\cdot C_{10}H_5(OH)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Oxy-4-[α-chlor-4-methoxy-benzyl]-naphthoesäure-(2)-methylester und 2 Mol 4-Amino-azobenzol in siedendem Benzol (WEISHUT, *M.* **34**, 1560). — Orangefarbene Nädelchen (aus Benzol + Ligroin). F: 194—195°. Leicht löslich in kaltem Chloroform, in der Hitze in Essigester, Aceton und Benzol, schwer löslich in Alkohol, Methanol und Äther. — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine violette, mit Eisenchlorid eine braunrote Färbung.

3-Oxy-4-[α-(4-benzolazo-anilino)-4-(4-benzolazo-phenyliminomethyl)-benzyl]-naphthoesäure-(2)-methylester $C_{44}H_{34}O_3N_6$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3-Oxy-4-[α-chlor-4-formyl-benzyl]-naphthoesäure-(2)-methylester und 3 Mol 4-Amino-azobenzol in siedendem Benzol (LUGNER, *M.* **36**, 164). — Orangefarbene Nadeln (aus Aceton). F: 219°. — Gibt mit konz. Schwefel-

$CH<^{NH\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_5}_{C_6H_4\cdot CH:N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_5}$; OH ; $CO_2\cdot CH_3$

säure oder mit 10%iger Schwefelsäure + Eisessig eine rote, mit Eisenchlorid oder Überchlorsäure eine rotgelbe Färbung. — Das Hydrochlorid ist violettrot.

2 - Methylanilino - 5 - [4 - benzolazo - anilino] - benzochinon - (1.4) $C_{25}H_{20}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von 2-Methylanilino-benzochinon-(1.4) mit 4-Amino-azobenzol in Alkohol (H. SUIDA, W. SUIDA, *A.* **416**, 149). — Violettbraune Krystalle.

$C_6H_5\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_6H_2O_2\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_5$

Phenetol-⟨4 azo 4⟩-[2-sulfo-benzaldehyd-(4-benzolazo-anil)], 4-[4-Phenetolazo-2-sulfo-benzalamino]-azobenzol $C_{27}H_{23}O_4N_5S$, s. untenstehende Formel. *B.* Beim Kochen des Kaliumsalzes der Phenetol-⟨4 azo 4⟩-[benzaldehyd-sulfonsäure-(2)] mit 4-Amino-azobenzol in Alkohol + wenig Salzsäure (GREEN, SEN, *Soc.* **97**, 2246). — Roter Niederschlag. — $KC_{27}H_{22}O_4N_5S$. Orangefarbene Nadeln (aus verd. Alkohol). Schwer löslich in Wasser. — Färbt Wolle und Baumwolle gelb.

$C_6H_5\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot C_6H_3(SO_3H)\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$

4-p-Toluolazo-anilin, Toluol-⟨4 azo 4⟩-anilin, 4'-Amino-4-methyl-azobenzol $C_{13}H_{13}N_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot NH_2$ *(S. 320).* Über die Existenz verschiedener Modifikationen vgl. SCHAUM, SCHAELING, KLAUSING, *A.* **411**, 193. Diffusion des Hydrochlorids in Gelatinegallerte: SKRAUP, *B.* **49**, 2149.

4-p-Toluolazo-N-anisal-anilin, 4'-Anisalamino-4-methyl-azobenzol $C_{21}H_{19}ON_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. Tritt in drei festen Modifikationen auf (GAUBERT, *C. r.* **163**, 392). Optisches Verhalten der krystallinisch-flüssigen Phase: G.

[4-Nitro-1-propyl-benzol]-⟨2 azo 4⟩-[N.N-dimethyl-anilin], 5-Nitro-4'-dimethylamino-2-propyl-azobenzol $C_{17}H_{20}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kuppeln von diazotiertem 5-Nitro-2-propyl-anilin mit Dimethylanilin (v. BRAUN, RAWICZ, *B.* **49**, 804). — Ziegelrot. F: 180°.

$C_6H_3(CH_2\cdot C_2H_5)(NO_2)\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$

Anilin-⟨4 azo 4⟩-phenol-phenyläther, Diphenyläther-⟨4 azo 4⟩-anilin, 4'-Amino-4-phenoxy-azobenzol $C_{18}H_{15}ON_3 = C_6H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot NH_2$. *B.* Aus diazotiertem 4-Amino-diphenyläther und Anilin in Alkohol (MAILHE, *C. r.* **154**, 1241; *Bl.* [4] **11**, 1014). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 88°. — Die Salze sind rot und leicht hydrolysierbar.

[N.N-Dimethyl-anilin]-⟨4 azo 4⟩-phenol-methyläther, Anisol-⟨4 azo 4⟩-[N.N-dimethyl-anilin], 4'-Dimethylamino-4-methoxy-azobenzol $C_{15}H_{17}ON_3 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$ *(S. 323).* Absorptionsspektrum in alkoh. Salzsäure: HANTZSCH, *B.* **46**, 1554.

[N.N-Dimethyl-anilin]-⟨4 azo 4⟩-phenol-phenyläther, Diphenyläther-⟨4 azo 4⟩-[N.N-dimethyl-anilin], 4'-Dimethylamino-4-phenoxy-azobenzol $C_{20}H_{19}ON_3 = C_6H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus diazotiertem 4-Amino-diphenyläther und Dimethylanilin (MAILHE, *C. r.* **154**, 1241; *Bl.* [4] **11**, 1015). — Grüne Platten. F: 68°. Löslich in Salzsäure mit carminroter, in Schwefelsäure mit dunkelgelber Farbe. — Färbt Seide und Wolle aus saurem Bad goldgelb.

Diphenylamin-⟨4 azo 4⟩-diphenyläther, Diphenyläther-⟨4 azo 4⟩-diphenylamin, 4'-Anilino-4-phenoxy-azobenzol $C_{24}H_{19}ON_3 = C_6H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Kuppeln von diazotiertem 4-Amino-diphenyläther mit Diphenylamin (MAILHE, *C. r.* **154**, 1241; *Bl.* [4] **11**, 1015). — Gelbe Blättchen. F: 38°. — Gibt in alkoh. Lösung mit starken Säuren eine violettblaue, mit überschüssiger Säure eine grüne Färbung; aus der grünen Lösung scheiden sich Krystalle vom Schmelzpunkt 78° ab.

[N.N-Dibutyl-anilin]-⟨4 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{24}H_{29}ON_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kuppeln von diazotiertem N.N-Dibutyl-p-phenylendiamin mit β-Naphthol (REILLY, HICKINBOTTOM, *Soc.* **113**, 108). — Fast schwarzes metallglänzendes Pulver (aus verd. Alkohol). Löslich in organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser. Unlöslich in Alkalien. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist tiefrot.

$HO\cdot C_{10}H_6\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot N(CH_2\cdot CH_2\cdot C_2H_5)_2$

Formanilid-⟨4 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{17}H_{13}O_2N_3 = HO\cdot C_{10}H_6\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CHO$. *B.* Aus Benzochinon-(1.4)-formylimid-diazid (Syst. No. 2203) und β-Naphthol in Gegenwart von verd. Natronlauge oder Pyridin (MORGAN, UPTON, *Soc.* **111**, 193). — Dunkelbraunrote Krystalle (aus Alkohol). F: 242—243°. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blutrot.

[N-Methyl-N-formyl-anilin]-⟨4 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{18}H_{15}O_2N_3 = HO \cdot C_{10}H_6 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot CHO$. *B.* Bei Einw. von β-Naphthol auf N-Methyl-N-formyl-anilin-diazoniumchlorid-(4) in alkal. Lösung oder auf N-Methyl-N-formyl-anilin-diazoniumhydroxyd-(4) ohne Lösungsmittel (MORGAN, GRIST, *Soc.* **113**, 692). — Rote Krystalle (aus Alkohol). F: 160° bis 161°. Unlöslich in verd. Alkali.

Acetanilid-⟨4 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{18}H_{15}O_2N_3 = HO \cdot C_{10}H_6 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ *(S. 324)*. *B.* Aus Benzochinon-(1.4)-acetimid-diazid (Syst. No. 2203) und β-Naphthol beim Zusammenreiben (MORGAN, UPTON, *Soc.* **111**, 194). — F: 259—260°.

[N-Methyl-N-acetyl-anilin]-⟨4 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{19}H_{17}O_2N_3 = HO \cdot C_{10}H_6 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus β-Naphthol und N-Methyl-N-acetyl-anilin-diazoniumchlorid-(4) in alkal. Lösung oder dem entsprechenden Diazoniumhydroxyd ohne Lösungsmittel (MORGAN, GRIST, *Soc.* **113**, 694). — Rote Blättchen oder Nadeln (aus Alkohol). F: 139°.

[N-Benzoyl-anilin]-⟨4 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{23}H_{17}O_2N_3 = HO \cdot C_{10}H_6 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ *(S. 324)*. *B.* Aus Benzochinon-(1.4)-benzimid-diazid (Syst. No. 2203) und β-Naphthol in Gegenwart von Pyridin (MORGAN, UPTON, *Soc.* **111**, 195). — Rot. F: 211°. — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine blaue Färbung, die allmählich violett wird.

[N-p-Toluolsulfonyl-N-methyl-anilin]-⟨4 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{24}H_{21}O_3N_3S = HO \cdot C_{10}H_6 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Beim Kuppeln von diazotiertem N-p-Toluolsulfonyl-N-methyl-p-phenylendiamin mit β-Naphthol in alkal. Lösung (MORGAN, MICKLETHWAIT, *Soc.* **101**, 146). — Rote Nadeln (aus Benzol). F: 206°.

[N-(d-Campher-β-sulfonyl)-N-methyl-anilin]-⟨4 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{27}H_{29}O_4N_3S = HO \cdot C_{10}H_6 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot SO_2 \cdot C_{10}H_{15}O$. *B.* Beim Kuppeln von diazotiertem N-[(d-Campher)-β-sulfonyl]-N-methyl-p-phenylendiamin mit β-Naphthol in alkal. Lösung (MORGAN, MICKLETHWAIT, *Soc.* **101**, 147). — Rote Krystalle (aus Alkohol). F: 170°.

[N.N-Dimethyl-anilin]-⟨4 azo 4⟩-thionaphthol-(1)-methyläther, [1-Methylmercapto-naphthalin]-⟨4 azo 4⟩-[N.N-dimethyl-anilin] $C_{19}H_{19}N_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Umsetzen von 1-Methylmercapto-naphthalin-diazoniumchlorid-(4) mit Dimethylanilin in Chloroform (ZINCKE, SCHÜTZ, *B.* **45**, 640). — Purpurrote Blätter (aus Chloroform + Methanol). F: 155°. Leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwer in Eisessig, Äther, Alkohol und Benzin. — Hydrochlorid. Grünschillerndes Krystallpulver. Löslich in Eisessig mit blauer Farbe. Wird leicht hydrolysiert. Spaltet unter vermindertem Druck Chlorwasserstoff ab.

$CH_3 \cdot S \cdot C_{10}H_6 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$

[N.N-Dimethyl-anilin]-⟨4 azo 4⟩-benzhydrol, Benzhydrol-⟨4 azo 4⟩-[N.N-dimethyl-anilin] $C_{21}H_{21}ON_3 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Durch Kuppeln von diazotiertem 4-Amino-benzhydrol mit Dimethylanilin (TORREY, PORTER, *Am. Soc.* **33**, 57). — Rote Platten (aus Alkohol). F: 145°. Leicht löslich in Eisessig, Aceton, Äther, Chloroform und Benzol, schwer in Gasolin. Leicht löslich in Salzsäure.

Methyl-phenyl-[4-(4-dimethylamino-benzolazo)-phenyl]-carbinol, Methyl-diphenylcarbinol-⟨4 azo 4⟩-[N.N-dimethyl-anilin] $C_{22}H_{23}ON_3 = C_6H_5 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Durch Kuppeln von diazotiertem Methyl-phenyl-[4-amino-phenyl]-carbinol mit Dimethylanilin in verd. Salzsäure + Natriumacetat (PORTER, HIRST, *Am. Soc.* **41**, 1265). — Krystalle (aus Alkohol). F: 177°. Ist in saurer Lösung rot, in alkal. Lösung gelb.

Acetophenon-⟨4 azo 4⟩-[N.N-dimethyl-anilin], 4′-Dimethylamino-4-acetyl-azobenzol $C_{16}H_{17}ON_3 = CH_3 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$ *(S. 327)*. Violette Krystalle (aus Alkohol) (RUPP, *Ar.* **253**, 371). Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwerer in Wasser.

Acetophenon-⟨4 azo 4⟩-[N.N-diäthyl-anilin], 4′-Diäthylamino-4-acetyl-azobenzol $C_{18}H_{21}ON_3 = CH_3 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot N(C_2H_5)_2$ *(S. 327)*. Violette Nadeln (aus Alkohol). Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwerer in Wasser (RUPP, *Ar.* **253**, 371).

Acetophenon-⟨4 azo 4⟩-[N.N-dibenzyl-anilin], 4′-Dibenzylamino-4-acetyl-azobenzol $C_{28}H_{25}ON_3 = CH_3 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_2 \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Durch Kupplung von diazotiertem 4-Amino-acetophenon mit Dibenzylanilin in Eisessig (RUPP, *Ar.* **253**, 373). — Rote Nadeln (aus Alkohol).

Benzoesäure-⟨2 azo 4⟩-[N-methyl-anilin], 4′-Methylamino-azobenzol-carbonsäure-(2) $C_{14}H_{13}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. Verwendung als Indicator: LUBS, CLARK, *C.* **1916** I, 175.

$C_6H_4(CO_2H) \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_3$

Benzoesäure-⟨2 azo 4⟩-[N.N-dimethyl-anilin], 4′-Dimethylamino-azobenzol-carbonsäure-(2) (Methylrot) $C_{15}H_{15}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel *(S. 329)*. Zur Darstellung

$C_6H_4(CO_2H) \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$

aus diazotierter Anthranilsäure und Dimethylanilin vgl. TIZARD, *Soc.* **97**, 2485; RUPP, *Ar.* **253**, 367. — Rote Blättchen (aus verd. Alkohol), violette Prismen (aus Toluol). F: 183° (HOWARD, POPE, *Soc.* **99**, 1334). Zum Absorptionsspektrum und zum Auftreten einer festen gelben Form vgl. MINOVICI, KOLLO, *C.* **1915** I, 1229. Elektrolytische Dissoziationskonstanten von Methylrot als Säure (k_s) und als Base (k_b) bei 18° (colorimetrisch bestimmt): $k_s = 1 \times 10^{-5}$, $k_b = 3 \times 10^{-12}$ (TI., *Soc.* **97**, 2487). Methylrot eignet sich zur colorimetrischen Bestimmung der H˙-Konzentration im Bereich $p_H = 4,2$ bis 6,3 (PALITZSCH, *Bio. Z.* **37**, 132; vgl. CLARK, LUBS, *C.* **1916** II, 1068). Einfluß von Neutralsalzen auf die Farbe: KOLTHOFF, *C.* **1916** II, 277; PA., *Bio. Z.* **37**, 134. Zur Verwendung als Indicator vgl. a. J. M. KOLTHOFF, Säure-Basen-Indicatoren [Berlin 1932]; ferner LEHMANN, WOLFF, *Ar.* **255**, 113; HALLE, PRIBRAM, *B.* **47**, 1400. Kolloidchemische Untersuchungen an sauren, neutralen und alkalischen Lösungen: KRUYT, KOLTHOFF, *C.* **1917** II, 670. — $NaC_{15}H_{14}O_2N_3$. Scharlachrote Tafeln. Leicht löslich in Wasser (HOWARD, POPE, *Soc.* **99**, 1334). — $KC_{15}H_{14}O_2N_3$. Dunkelrote Tafeln. Leicht löslich in Wasser (Ho., Po.).

[3.4.5.6-Tetrachlor-benzoesäure]-⟨2 azo 4⟩-[N.N-dimethyl-anilin], 3.4.5.6-Tetrachlor-4′-dimethylamino-azobenzol-carbonsäure-(2) $C_{15}H_{11}O_2N_3Cl_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kupplung von diazotierter Tetrachlor-anthranilsäure mit Dimethylanilin in alkal. Lösung (ORNDORFF, NICHOLS, *Am.* **48**, 479). — Rot. Fast unlöslich in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln.

Cl CO₂H / Cl·⟨ ⟩·N:N·⟨ ⟩·N(CH₃)₂ / Cl Cl

Benzoesäure-⟨2 azo 4⟩-[N-äthyl-anilin], 4′-Äthylamino-azobenzol-carbonsäure-(2) $C_{15}H_{15}O_2N_3 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot N{:}N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Kupplung von diazotierter Anthranilsäure mit Äthylanilin (LUBS, CLARK, *J. Washington Acad.* **5**, 611; *C.* **1916** I, 175). — Indicatoreigenschaften: L., CL.

Benzoesäure-⟨2 azo 4⟩-[N.N-diäthyl-anilin], 4′-Diäthylamino-azobenzol-carbonsäure-(2) $C_{17}H_{19}O_2N_3 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot N{:}N\cdot C_6H_4\cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Durch Kupplung von diazotierter Anthranilsäure mit Diäthylanilin (RUPP, *Ar.* **253**, 368; LUBS, CLARK, *J. Washington Acad.* **5**, 612; *C.* **1916** I, 175). — Ist in seinen Eigenschaften dem Methylrot (s. o.) ähnlich.

Benzoesäure-⟨2 azo 4⟩-[N-propyl-anilin], 4′-Propylamino-azobenzol-carbonsäure-(2) $C_{16}H_{17}O_2N_3 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot N{:}N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Kupplung von diazotierter Anthranilsäure mit Propylanilin (LUBS, CLARK, *J. Washington Acad.* **5**, 612; *C.* **1916** I, 175). — Verhalten als Indicator: L., C.

Benzoesäure-⟨2 azo 4⟩-[N.N-dipropyl-anilin], 4′-Dipropylamino-azobenzol-carbonsäure-(2) $C_{19}H_{23}O_2N_3 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot N{:}N\cdot C_6H_4\cdot N(CH_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Kupplung von diazotierter Anthranilsäure mit Dipropylanilin (LUBS, CLARK, *J. Washington Acad.* **5**, 612; *C.* **1916** I, 175). — Violettblaue Krystalle. Verhalten als Indicator: L., C.; C., L., *C.* **1916** II, 1068.

Benzoesäure-⟨2 azo 4⟩-diphenylamin, 4′-Anilino-azobenzol-carbonsäure-(2) $C_{19}H_{15}O_2N_3 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot N{:}N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus diazotierter Anthranilsäure und Diphenylamin in Alkohol (HOWARD, POPE, *Soc.* **99**, 1334). — Olivgrüne Nadeln (aus Toluol). F: 231° (H., P.). Verhalten als Indicator: LUBS, CLARK, *C.* **1916** I, 175. — $NaC_{19}H_{14}O_2N_3$. Dunkelrote Nadeln. Die Lösung in Wasser ist orange (H., P.).

4-[4-Dimethylamino-benzolazo]-benzoesäureäthylester, 4′-Dimethylamino-azobenzol-carbonsäure-(4)-äthylester $C_{17}H_{19}O_2N_3 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot\langle\ \rangle\cdot N{:}N\cdot\langle\ \rangle\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus diazotiertem 4-Amino-benzoesäureäthylester und Dimethylanilin (HANTZSCH, *B.* **46**, 1550; RUPP, *Ar.* **253**, 370). — Rote Blättchen (aus Alkohol). F: 160° (H.). Absorptionsspektrum in Alkohol: H.

Benzoesäure-⟨4 azo 4⟩-[N.N-diäthyl-anilin], 4′-Diäthylamino-azobenzol-carbonsäure-(4) $C_{17}H_{19}O_2N_3 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot N{:}N\cdot C_6H_4\cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Aus diazotierter 4-Amino-benzoesäure und Diäthylanilin in wäßrig-alkoholischer Salzsäure (RUPP, *Ar.* **253**, 369). — Dunkelrote Krystalle (aus Alkohol).

4-[4-Diäthylamino-benzolazo]-benzoesäureäthylester, 4′-Diäthylamino-azobenzol-carbonsäure-(4)-äthylester $C_{19}H_{23}O_2N_3 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot C_6H_4\cdot N{:}N\cdot C_6H_4\cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Aus diazotiertem 4-Amino-benzoesäureäthylester und Diäthylanilin in wäßrig-alkoholischer Salzsäure (RUPP, *Ar.* **253**, 370). — Rote Krystalle (aus Alkohol).

4-[4-Diäthylamino-benzolazo]-benzoesäure-[β-chloracetamino-äthylester], 4′-Diäthylamino-azobenzol-carbonsäure-(4)-[β-chloracetamino-äthylester] $C_{21}H_{25}O_3N_4Cl = CH_2Cl\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O_2C\cdot C_6H_4\cdot N{:}N\cdot C_6H_4\cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Durch Kuppeln von diazotiertem 4-Amino-benzoesäure-[β-chloracetamino-äthylester] mit Diäthylanilin (JACOBS, HEIDELBERGER, *J. biol. Chem.* **21**, 413). — Rotes Krystallpulver (aus Alkohol). F: 111—116°. — Verbindung mit Hexamethylentetramin s. Ergw. Bd. I, S. 317.

4-[4-Dibenzylamino-benzolazo]-benzoesäureäthylester, 4'-Dibenzylamino-azobenzol-carbonsäure-(4)-äthylester $C_{29}H_{27}O_2N_3 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot N(CH_2\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Aus diazotiertem 4-Amino-benzoesäureäthylester und Dibenzylanilin in Eisessig (RUPP, *Ar.* **253**, 373). — Rote Nadeln (aus Alkohol).

Anilin-⟨4 azo 5⟩-salicylsäure, 4'-Amino-4-oxy-azobenzol-carbonsäure-(3) $C_{13}H_{11}O_3N_3$, s. nebenstehende Formel (*S. 329*). *B.* Beim Kochen von 4'-Nitro-4-oxy-azobenzol-carbonsäure-(3) mit Natriumsulfit-Lösung (LEPETIT, LEVI, *G.* **41** I, 678). {Man diazotiert N-Acetyl-p-phenylendiamin ..... *C.* **1908** II, 310}; BÜLOW, *B.* **44**, 605). — Braune Krystalle (aus verd. Alkohol), graugrünes Pulver (aus Eisessig). F: 217—218° (L., L.), 232° (Zers.) (B.). Sehr leicht löslich in Pyridin, löslich in Alkohol und Aceton, unlöslich in Benzol und Chloroform (B.). Löslich in heißer verdünnter Salzsäure mit blauroter Farbe (B.). — $NaC_{13}H_{10}O_3N_3$. Leicht löslich in Wasser mit gelber Farbe; beim Einleiten von CO_2 in die wäßr. Lösung scheidet sich ein saures Natriumsalz aus (B.). — Pyridinsalz. Gelb. Schwer löslich in Wasser (B.). — Hydrochlorid. Violett (L., L.), bräunlichgelbe Nadeln (B.). — $2C_{13}H_{11}O_3N_3 + H_2SO_4$. Braunes Krystallpulver (aus Eisessig) (B.).

(Formel: $HO\cdot C_6H_3(CO_2H)\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot NH_2$)

Acetanilid-⟨4 azo 5⟩-salicylsäure, 4'-Acetamino-4-oxy-azobenzol-carbonsäure-(3) $C_{15}H_{13}O_4N_3 = HO_2C\cdot C_6H_3(OH)\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$ (*S. 330*). *B.* {Durch Diazotierung .... *C.* **1908** II, 310}; vgl. BÜLOW, *B.* **44**, 605). Beim Kochen von Anilin-⟨4azo5⟩-salicylsäure mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (LEPETIT, LEVI, *G.* **41** I, 679). — Dunkelgelbe bis braune mikroskopische Prismen (aus 80%iger Essigsäure), Krystalle (aus Alkohol). F: 235° (B.), 230° (L., L.). Sehr leicht löslich in Pyridin, siedendem Alkohol und Aceton, schwer in Äther und Chloroform, sehr schwer in Benzol, unlöslich in Ligroin und Schwefelkohlenstoff (B.). — $NaC_{15}H_{12}O_4N_3 + 2H_2O$. Gelbgrüne Blättchen (aus Wasser). Leicht löslich in Alkohol und Aceton, unlöslich in Benzol und Chloroform. Gibt beim Umkrystallisieren aus 80%iger Essigsäure das saure Natriumsalz $NaC_{15}H_{12}O_4N_3 + C_{15}H_{13}O_4N_3$ (gelbe Blättchen).

[Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 4⟩-anilin, 4'-Amino-azobenzol-sulfonsäure-(4) $C_{12}H_{11}O_3N_3S = HO_3S\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot NH_2$ (*S. 330*). *B.* Beim Kuppeln von p-Diazobenzolsulfonsäure mit p-Toluolsulfanilid und Verseifen des Reaktionsprodukts mit konz. Schwefelsäure bei 40° (AGFA, D. R. P. 217935; *C.* **1910** I, 703; *Frdl.* **9**, 302).

[Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 4⟩-[N-methyl-anilin], 4'-Methylamino-azobenzol-sulfonsäure-(4) $C_{13}H_{13}O_3N_3S = HO_3S\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH_3$ (*S. 331*). Über ein graphitähnliches, schwarzes Natriumsalz vgl. HANTZSCH, *B.* **48**, 170. Die sauren Lösungen sind rot, die alkalischen gelb; Absorptionsspektrum in verd. Salzsäure, Alkohol und Natronlauge: H.

[Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 4⟩-[N.N-dimethyl-anilin], 4'-Dimethylamino-azobenzol-sulfonsäure-(4), Säure von Methylorange, Helianthin, Orange III $C_{14}H_{15}O_3N_3S = HO_3S\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$ (*S. 331*). — *Darst.* Man gießt die vereinigten Lösungen von 20 g Sulfanilsäure in 50 cm³ 2n-Natronlauge und von 8 g Natriumnitrit in 100 cm³ Wasser unter Eiskühlung in 50 cm³ 2n-Salzsäure ein und fügt dann eine Lösung von 12 g Dimethylanilin in 100 cm³ 1n-Salzsäure zu; nachdem man mit Natronlauge eben alkalisch gemacht hat, scheidet sich Methylorange in fast quantitativer Ausbeute ab (L. GATTERMANN, Die Praxis des organischen Chemikers, 22. Aufl. von H. WIELAND [Berlin-Leipzig 1930], S. 287). Die freie Säure kann z. B. durch thermische Zersetzung des Pyridinsalzes erhalten werden (HANTZSCH, *B.* **46**, 1538). — Festes orangegelbes Methylorange wird beim Reiben tiefrot, das tiefrote Salz wird bei Berührung mit feuchter Luft wieder orangegelb (H., *B.* **48**, 178). Bei 20—25° lösen 100 g Wasser 0,02 g, 100 g Pyridin 2 g Methylorange (DEHN, *Am. Soc.* **39**, 1401). Löslichkeit von 4'-Dimethylamino-azobenzol-sulfonsäure-(4) in verschiedenen Lösungsmitteln: DEHN, *Am. Soc.* **39**, 1377. Lösungsvermögen von wäßr. Methylorange-Lösungen für Kohlendioxyd: FINDLAY, SHEN, *Soc.* **101**, 1462. Oberflächenspannung einer 0,05%igen wäßr. Lösung von Methylorange zwischen 14° und 78°: LEWIS, *Ph. Ch.* **74**, 624. Farbe in verschiedenen sauren und alkalischen Lösungen: DEHN, MC BRIDE, *Am. Soc.* **39**, 1363. Farbstärke saurer Lösungen: TIZARD, *Soc.* **97**, 2483. Absorptionsspektrum von freier 4'-Dimethylamino-azobenzol-sulfonsäure-(4) im Gemisch mit Azobenzol und von Methylorange im Gemisch mit Methylenblau in Tetrachlorkohlenstoff-Lösung: RUFF, *Ph. Ch.* **76**, 55. Lichtabsorption in Wasser, verd. Natronlauge und konz. Schwefelsäure: SHAEFFER, PAULUS, JONES, *Am. Soc.* **37**, 792; vgl. WEIGERT, *B.* **49**, 1526, 1530. Elektrische Leitfähigkeit von 4'-Dimethylamino-azobenzol-sulfonsäure-(4) in wäßr. Lösung bei 25°: CALCAGNI, *G.* **45** II, 366. Elektrolytische Dissoziationskonstante als Säure bei 25°: $k_s = 4{,}25\times10^{-4}$ (TIZARD, *Soc.* **97**, 2483), bei 20°: $4{,}0\times10^{-4}$, als Base bei 20°: $k_b = 2\times10^{-11}$

(SHAEFFER, PAULUS, JONES, *Am. Soc.* **37**, 798; vgl. dagegen TI., *Soc.* **97**, 2484). Beschleunigung der Zersetzung von Diazoessigester durch 4'-Dimethylamino-azobenzol-sulfonsäure-(4): CALCAGNI, *G.* **45** II, 365. — Umschlagsgebiet von Methylorange als Indicator: $p_H = 3{,}1$ bis 4,4 (I. M. KOLTHOFF, Säure-Basen-Indicatoren [Berlin 1932], S. 150). Einfluß von Neutralsalzen auf den Umschlagspunkt von Methylorange: v. SZYSZKOWSKI, *Ph. Ch.* **78**, 428; **84**, 91; MICHAELIS, RONA, *Bio. Z.* **23**, 63; KOLTHOFF, *C.* **1916** II, 277. Kolloidchemische Untersuchungen an sauren, neutralen und alkalischen Lösungen: KRUYT, KOLTHOFF, *C.* **1917** II, 670. — Methylorange gibt beim Behandeln mit Königswasser Chlorpikrin und Chloranil (DATTA, CHATTERJEE, *Am. Soc.* **38**, 1819). Wird durch Luft in Gegenwart von Chromosalz-Lösungen entfärbt (PICCARD, *B.* **46**, 2478). Liefert bei der Oxydation mit Peressigsäure gelbe Krystalle vom Schmelzpunkt 233° (Zers.) (ANGELI, *R. A. L.* [5] **24** I, 1192). — Wird durch Bacterium coli, Bacterium proteus und den Typhusbacillus zersetzt (SISLEY, PORCHER, PANISSET, *C. r.* **152**, 1794). Giftwirkung von Methylorange in Verbindung mit Goldchlorid: SELLEI, *Bio. Z.* **49**, 467.

Salze und additionelle Verbindungen der 4'-Dimethylamino-azobenzol-sulfonsäure-(4). Über die Salze verschiedener Metalle und ihre Verwendung in der Mikroanalyse vgl. POZZI-ESCOT, *Bl.* [4] **9**, 22. Löslichkeit von Salzen der 4'-Dimethylamino-azobenzol-sulfonsäure-(4) in Wasser: STARK, DEHN, *Am. Soc.* **40**, 1577, 1579. Die folgenden Salze und additionellen Verbindungen wurden von ST., D. beschrieben. — $Cu(C_{14}H_{14}O_3N_3S)_2 + 4H_2O$. Goldbräunliche Tafeln. — $AgC_{14}H_{14}O_3N_3S + 2H_2O$. Braunrote Nadeln. — $Mg(C_{14}H_{14}O_3N_3S)_2 + 4H_2O$. Rotgoldene Tafeln. — $Ca(C_{14}H_{14}O_3N_3S)_2 + 4H_2O$. Orangefarbene Nadeln und Tafeln. — $Sr(C_{14}H_{14}O_3N_3S)_2 + 4H_2O$. Orangefarbene Nadeln und Tafeln. — $Ba(C_{14}H_{14}O_3N_3S)_2 + 4H_2O$(?). Goldbraune Tafeln. — $Zn(C_{14}H_{14}O_3N_3S)_2 + 4H_2O$. Goldbraune Tafeln. F: 241°. — $Cd(C_{14}H_{14}O_3N_3S)_2 + 4H_2O$. Rotgoldene Tafeln. — $Al(C_{14}H_{14}O_3N_3S)_3 + 6H_2O$. Goldgelbe Tafeln. — $Pb(C_{14}H_{14}O_3N_3S)_2 + 4H_2O$. Braune Tafeln. — $Cr(C_{14}H_{14}O_3N_3S)_3 + 6H_2O$. Goldbraune Tafeln. — $U(C_{14}H_{14}O_3N_3S)_2 + 4H_2O$. Orangerote Tafeln. — $Mn(C_{14}H_{14}O_3N_3S)_2 + 4H_2O$. Rotgoldene Tafeln. — $Fe(C_{14}H_{14}O_3N_3S)_3 + 6H_2O$. Rotgoldene Tafeln. — $Fe(C_{14}H_{14}O_3N_3S)_2 + 4H_2O$. Goldbraune Tafeln. F: 209°. — $Co(C_{14}H_{14}O_3N_3S)_2 + 4H_2O$. Rotgoldene Tafeln. — $Ni(C_{14}H_{14}O_3N_3S)_2 + 4H_2O$. Goldrote Tafeln. — Verbindung mit Phenol $C_{14}H_{15}O_3N_3S + C_6H_6O$. Dunkelpurpurfarbene Prismen. F: 200°. — Salz des Anilins $C_{14}H_{15}O_3N_3S + C_6H_7N$. Goldorangefarbene Schuppen und Nadeln. F: 211°. — Salz des Methylanilins. Goldbraune Prismen und Tafeln. F: 167°. — Salz des Dimethylanilins. Gelbe Nadeln und Tafeln (aus Wasser). Salz des o-Toluidins $C_{14}H_{15}O_3N_3S + C_7H_9N$. Orangerote Nadeln. F: 203°. — Salz des m-Toluidins $C_{14}H_{15}O_3N_3S + C_7H_9N$. Goldgelbe Nadeln und Tafeln. F: 202°. — Salz des α-Naphthylamins $C_{14}H_{15}O_3N_3S + C_{10}H_9N$. Mattbraune Nadeln. F: 211°. — Salz des β-Naphthylamins. Braungelbe Tafeln. F: 209°. — Salz des Benzidins. Goldbraune Nadeln und Tafeln. F: 198°. — Salz des Phenylhydrazins $C_{14}H_{15}O_3N_3S + C_6H_8N_2$. Orangefarbene Nadeln und Tafeln. F: 165°. — Salze des Piperidins, Pyridins, α-Picolins, Chinolins, Cinchonidins, Chinins, Morphins, Brucins und Strychnins s. bei diesen.

[Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 4⟩-[N-äthyl-anilin], 4'-Äthylamino-azobenzol-sulfonsäure-(4) $C_{14}H_{15}O_3N_3S = HO_3S\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_2H_5$ *(S. 331)*. Über eine graphitähnliche, schwarze Form des Natriumsalzes vgl. HANTZSCH, *B.* **48**, 170. Ist in saurer Lösung rot, in alkal. Lösung gelb; Absorptionsspektrum in verd. Salzsäure, Alkohol und Natronlauge: H.

[Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 4⟩-[N-butyl-anilin], 4'-Butylamino-azobenzol-sulfonsäure-(4) $C_{16}H_{19}O_3N_3S = HO_3S\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus p-Diazobenzolsulfonsäure und Butylanilin in Eisessig (REILLY, HICKINBOTTOM, *Soc.* **113**, 110; vgl. a. KARRER, *B.* **48**, 1405). — Roter Niederschlag. — $NaC_{16}H_{18}O_3N_3S$. Orangegelbe Krystalle (aus Alkohol oder verd. Alkohol). Löslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol (K.; R., H.).

[Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 4⟩-[N.N-dibutyl-anilin], 4'-Dibutylamino-azobenzol-sulfonsäure-(4) $C_{20}H_{27}O_3N_3S = HO_3S\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot N(CH_2\cdot CH_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus p-Diazobenzolsulfonsäure und Dibutylanilin in Eisessig (REILLY, HICKINBOTTOM, *Soc.* **113**, 109). — Blaue Würfel (aus verd. Alkohol). Ist bei 200° noch nicht geschmolzen. Unlöslich in Benzol und Alkohol, schwer löslich in Wasser, leicht in Eisessig, Aceton und Alkohol. — $NaC_{20}H_{26}O_3N_3S$. Krystalle (aus verd. Alkohol). Leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem, verdünntem Alkohol. — $KC_{20}H_{26}O_3N_3S$. Orangefarbene Tafeln (aus verd. Alkohol).

[Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 4⟩-[N-isoamyl-anilin], 4'-Isoamylamino-azobenzol-sulfonsäure-(4) $C_{17}H_{21}O_3N_3S = HO_3S\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_5H_{11}$. *B.* Aus p-Diazobenzolsulfonsäure und Diisoamylanilin in Eisessig (KARRER, *B.* **48**, 1405; vgl. dagegen REILLY, HICKINBOTTOM, *Soc.* **113**, 100). — Über eine graphitähnliche, schwarze Form des Natriumsalzes vgl. HANTZSCH, *B.* **48**, 170. — $NaC_{17}H_{20}O_3N_3S$. Orangegelbe Blätter (aus Alkohol). Leicht löslich in heißem Wasser, schwerer in Alkohol (K.).

[Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 4⟩-diphenylamin, 4'-Anilino-azobenzol-sulfonsäure-(4) $C_{18}H_{15}O_3N_3S = HO_3S\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_6H_5$ *(S. 332).* Das Natriumsalz (Orange IV, Tropäolin OO) wird durch Bacterium coli, Bacterium proteus und den Typhusbacillus zersetzt (SISLEY, PORCHER, PANISSET, *C. r.* **152**, 1794). Giftwirkung von Tropäolin OO in Verbindung mit Goldchlorid, Platinchlorid und Kupfersalzen: SELLEI, *Bio. Z.* **49**, 468.

[Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 4⟩-[N-benzyl-anilin], 4'-Benzylamino-azobenzol-sulfonsäure-(4) $C_{19}H_{17}O_3N_3S = HO_3S\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. Über eine graphitähnliche, schwarze Form des Natriumsalzes vgl. HANTZSCH, *B.* **48**, 170. Ist in saurer Lösung rot, in alkal. Lösung gelb. Absorptionsspektrum in verd. Salzsäure, in Alkohol und Natronlauge: H.

[Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 4⟩-[N-äthyl-N-benzyl-anilin], 4'-Äthylbenzylamino-azobenzol-sulfonsäure-(4) $C_{21}H_{21}O_3N_3S = HO_3S\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot N(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. Über die Existenz zweier Formen vgl. HANTZSCH, *B.* **48**, 168.

[Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 4⟩-[N.N-dibenzyl-anilin], 4'-Dibenzylamino-azobenzol-sulfonsäure-(4) $C_{26}H_{23}O_3N_3S = HO_3S\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot N(CH_2\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Aus p-Diazobenzolsulfonsäure und Dibenzylanilin in Ameisensäure (RUPP, *Ar.* **253**, 374). — Violettschimmernde Krystalle.

4'-[5-Oxy-7-sulfo-naphthyl-(2)-ureido]-azobenzol-sulfonsäure-(4) $C_{23}H_{18}O_8N_4S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Einleiten von Phosgen in eine Lösung

$HO_3S\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_{10}H_5(OH)\cdot SO_3H$

der Natriumsalze von 4'-Amino-azobenzol-sulfonsäure-(4) und 6-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) in verd. Natriumacetat-Lösung bei 50° (Ges. f. chem. Ind. Basel, D. R. P. 266356; *C.* **1913** II, 1833; *Frdl.* **11**, 448). — Violetter Niederschlag. — Natriumsalz. Bräunliches Pulver. Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: Ges. f. chem. Ind. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelbrot.

Anilin-⟨4 azo 4⟩-anilin, 4.4'-Diamino-azobenzol, p.p'-Azoanilin $C_{12}H_{12}N_4 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot NH_2$ *(S. 334).* *B.* Bei der Reduktion von 4.4'-Dinitro-hydrazobenzol mit Natriumsulfid in 90%igem Alkohol, neben 4.4'-Bis-[4-amino-benzolazo]-azobenzol (WITT, KOPETSCHNI, *B.* **45**, 1152). Bei der Reduktion von 4'-Nitro-4-hydroxylamino-azobenzol mit Ammoniumhydrosulfid (W., K., *B.* **45**, 1151). Bei langem Kochen von 4.4'-Bis-[4-amino-benzolazo]-hydrazobenzol (Syst. No. 2188) mit alkoh. Ammoniumhydrosulfid-Lösung (W., K., *B.* **45**, 1148). — *Darst.* Man behandelt p-Nitranilin mit Ammoniumpersulfat in schwefelsaurer Lösung, destilliert das entstandene 1.4-Dinitro-benzol mit Wasserdampf ab und reduziert das verbleibende Gemisch von 4.4'-Dinitro-azobenzol und 4.4'-Dinitro-azoxybenzol mit Natriumhydrosulfid in verd. Alkohol (W., K., *B.* **45**, 1136). — Blauschimmernde orangegelbe Prismen (aus Alkohol oder Benzol). F: 250—251° (WI., Ko.). Absorptionsspektrum in wäßrig-alkoholischer Salzsäure: GHOSH, WATSON, *Soc.* **111**, 817; in Alkohol, Eisessig, alkoh. Salzsäure, konzentrierter und rauchender Schwefelsäure: KEHRMANN, HEMPEL, *B.* **50**, 867. — $C_{12}H_{12}N_4 + 2HCl$. Violette Krystalle (WI., Ko.). — Sulfat. Blaßrosa Krystalle (WI., Ko.).

Anilin-⟨4 azo 4⟩-[N.N-dimethyl-anilin], 4-Amino-4'-dimethylamino-azobenzol $C_{14}H_{16}N_4 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$ *(S. 335).* *B.* Beim Kochen von 4-Dimethylamino-4'-acetamino-azobenzol (s. u.) mit verd. Schwefelsäure (JACOBS, HEIDELBERGER, *J. biol. Chem.* **21**, 122). — Rotbrauner Niederschlag. Absorptionsspektrum in alkoh. Salzsäure: HANTZSCH, *B.* **46**, 1554. — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D. R. P. 293375; *C.* **1916** II, 437; *Frdl.* **13**, 551. — Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol $C_{14}H_{16}N_4 + 2C_6H_3O_6N_3$. Tiefbraune Tafeln (aus Alkohol). F: 157° bis 158° (korr.) (SUDBOROUGH, BEARD, *Soc.* **97**, 787).

[N.N-Dimethyl-anilin]-⟨4 azo 4⟩-[N.N-dimethyl-anilin], 4.4'-Bis-dimethylamino-azobenzol, p.p'-Azodimethylanilin $C_{16}H_{20}N_4 = (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$ *(S. 335).* Absorptionsspektrum in Alkohol, Eisessig, alkoh. Salzsäure und konz. Schwefelsäure: KEHRMANN, HEMPEL, *B.* **50**, 870.

Anilin-⟨4 azo 4⟩-[N.N-diäthyl-anilin], 4-Amino-4'-diäthylamino-azobenzol $C_{16}H_{20}N_4 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Beim Kochen von 4-Diäthylamino-4'-acetamino-azobenzol mit verd. Schwefelsäure (JACOBS, HEIDELBERGER, *J. biol. Chem.* **21**, 123). — Dunkelbraune Krystalle (aus 85%igem Alkohol). F: 149—150° (korr.).

Acetanilid-⟨4 azo 4⟩-[N.N-dimethyl-anilin], 4-Dimethylamino-4'-acetamino-azobenzol $C_{16}H_{18}ON_4 = (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 4-Amino-4'-dimethylamino-azobenzol mit Acetanhydrid (MELDOLA, *Soc.* **45**, 108). Durch Kuppeln von diazotiertem N-Acetyl-p-phenylendiamin mit Dimethylanilin (JACOBS, HEIDELBERGER, *J. biol. Chem.* **21**, 122). — Orangebraune Krystalle (aus 90%igem Alkohol). F: 226° bis 227° (J., H.).

Chloracetanilid-⟨4 azo 4⟩-[N.N-dimethyl-anilin], 4-Dimethylamino-4′-chloracetamino-azobenzol $C_{16}H_{17}ON_4Cl = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2Cl$. *B.* Beim Behandeln von 4-Amino-4′-dimethylamino-azobenzol mit Chloracetylchlorid und verd. Natronlauge in Benzol (JACOBS, HEIDELBERGER, *J. biol. Chem.* **21**, 122). — Braune Platten (aus Isoamylalkohol). F: ca. 205° (bei raschem Erhitzen). Löslich in Chloroform und Aceton. — Verbindung mit Hexamethylentetramin s. Ergw. Bd. I, S. 317.

Acetanilid-⟨4 azo 4⟩-[N.N-diäthyl-anilin], 4-Diäthylamino-4′-acetamino-azobenzol $C_{18}H_{22}ON_4 = (C_2H_5)_2N \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Kuppeln von diazotiertem N-Acetyl-p-phenylendiamin mit Diäthylanilin (JACOBS, HEIDELBERGER, *J. biol. Chem.* **21**, 123). — Orangebraune Platten (aus 85%igem Alkohol). Erweicht bei 186°; F: 192°.

Chloracetanilid-⟨4 azo 4⟩-[N.N-diäthyl-anilin], 4-Diäthylamino-4′-chloracetamino-azobenzol $C_{18}H_{21}ON_4Cl = (C_2H_5)_2N \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2Cl$. *B.* Beim Behandeln von 4-Amino-4′-diäthylamino-azobenzol mit Chloracetylchlorid und verd. Natronlauge in Toluol (JACOBS, HEIDELBERGER, *J. biol. Chem.* **21**, 124). — Braune Krystalle (aus Benzol + Ligroin). F: 160,5—162°. — Verbindung mit Hexamethylentetramin s. Ergw. Bd. I, S. 317.

Acetanilid-⟨4 azo 4⟩-[N.N-dipropyl-anilin], 4-Dipropylamino-4′-acetamino-azobenzol $C_{20}H_{26}ON_4 = (C_2H_5 \cdot CH_2)_2N \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Kuppeln von diazotiertem N-Acetyl-p-phenylendiamin mit Dipropylanilin (JACOBS, HEIDELBERGER, *J. biol. Chem.* **21**, 124). — Orangefarbene Nadeln (aus Toluol). F: 178° (korr.; bei raschem Erhitzen).

Chloracetanilid-⟨4 azo 4⟩-[N.N-dipropyl-anilin], 4-Dipropylamino-4′-chloracetamino-azobenzol $C_{20}H_{25}ON_4Cl = (C_2H_5 \cdot CH_2)_2N \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2Cl$. *B.* Man verseift die vorangehende Verbindung durch Kochen mit verd. Schwefelsäure und behandelt das Reaktionsprodukt in Benzol mit Chloracetylchlorid und verd. Natronlauge (JACOBS, HEIDELBERGER, *J. biol. Chem.* **21**, 125). — Orangebraune Krystalle (aus Benzol). F: 112° bis 114° (korr.). Leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwerer in Alkohol. — Verbindung mit Hexamethylentetramin s. Ergw. Bd. I, S. 317.

Acetanilid-⟨4 azo 4⟩-[N-äthyl-N-benzyl-anilin], 4-Äthylbenzylamino-4′-acetamino-azobenzol $C_{23}H_{24}ON_4 = (C_6H_5 \cdot CH_2)(C_2H_5)N \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Kuppeln von diazotiertem N-Acetyl-p-phenylendiamin mit Äthylbenzylanilin (JACOBS, HEIDELBERGER, *J. biol. Chem.* **21**, 126). — Gelbbraune Spieße (aus Benzol). F: 148—150° (korr.).

Chloracetanilid-⟨4 azo 4⟩-[N-äthyl-N-benzyl-anilin], 4-Äthylbenzylamino-4′-chloracetamino-azobenzol $C_{23}H_{23}ON_4Cl = (C_6H_5 \cdot CH_2)(C_2H_5)N \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2Cl$. *B.* Man verseift die vorangehende Verbindung durch Kochen mit verd. Schwefelsäure und behandelt das Reaktionsprodukt in Benzol mit Chloracetylchlorid und verd. Natronlauge (JACOBS, HEIDELBERGER, *J. biol. Chem.* **21**, 126). — Braune Krystalle (aus Toluol). F: 140—141,5° (korr.). Leicht löslich in Aceton und Chloroform, schwer in kaltem Alkohol und Toluol. Löslich in Eisessig mit tiefroter Farbe. — Verbindung mit Hexamethylentetramin s. Ergw. Bd. I, S. 317.

Acetanilid-⟨4 azo 4⟩-acetanilid, 4.4′-Bis-acetamino-azobenzol, p.p′-Azoacetanilid $C_{16}H_{16}O_2N_4 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ *(S. 337)*. *B.* Beim Behandeln von 4.4′-Diamino-azobenzol mit Essigsäureanhydrid (WITT, KOPETSCHNI, *B.* **45**, 1137). — Orangegelbe Prismen mit 2 Mol Eisessig (aus Eisessig). Verliert die Essigsäure bei 140° und schmilzt dann bei 295—296°. — Gibt bei der Reduktion mit alkoh. Zinnchlorür-Lösung N-Acetyl-p-phenylendiamin.

Anilin-⟨4 azo 1⟩-benzol-⟨4 azo 1⟩-benzol-⟨4 azo 4⟩-anilin, 4.4′-Bis-[4-amino-benzolazo]-azobenzol $C_{24}H_{20}N_8 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$. *B.* Neben 4.4′-Diamino-azobenzol bei der Reduktion von 4.4′-Dinitro-hydrazobenzol mit Natriumsulfid in ca. 80%igem Alkohol (WITT, KOPETSCHNI, *B.* **45**, 1152). Neben „Tetrakisazobenzol" (Syst. No. 4187) beim Kochen von 4.4′-Bis-[4-nitro-benzolazo]-azobenzol (S. 232) mit Phenylhydrazin und Natronlauge (GREEN, ROWE, *Soc.* **101**, 2004). Bei der Reduktion von 4′-Nitro-4-amino-azobenzol in alkoh. Lösung mit Natriumsulfid (W., K., *B.* **45**, 1153). Beim Erwärmen einer alkoh. Lösung von 4.4′-Bis-[4-amino-benzolazo]-hydrazobenzol mit Quecksilberoxyd (W., K., *B.* **45**, 1148). — Granatrote Krystalle (aus Xylol). Wird bei ca. 280° schwarz; F: 294° (W., K.; G., R.). Löslich in Xylol, Aceton und Pyridin mit orange- bis scharlachroter Farbe (W., K.). Löslich in alkoh. Salzsäure mit orangeroter Farbe (G., R.). — Gibt bei der Reduktion mit Natriumhydrosulfid 4.4′-Bis-[4-amino-benzolazo]-hydrazobenzol (W., K.). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist violettrot und wird beim Verdünnen mit Wasser grünblau (W., K.; G., R.).

4.4'-Bis-[4-acetamino-benzolazo]-azobenzol $C_{28}H_{24}O_2N_8$ = $CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln der vorangehenden Verbindung mit Acetanhydrid (WITT, KOPETSCHNI, *B.* **45**, 1152). — Orangerote Blättchen. F: 361°. Sehr schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln. Löslich in konz. Schwefelsäure mit tiefvioletter Farbe; beim Verdünnen der Lösung tritt unter Blaufärbung Verseifung ein.

[4-Chlor-benzol]-⟨1 azo 4⟩-naphthalin-⟨1 azo 4⟩-anilin $C_{22}H_{16}N_5Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus [4-Chlor-benzol]-⟨1 azo 1⟩-[naphthalin-diazoniumchlorid-(4)] und Anilin in wäßr. Lösung (TRÖGER, PIOTROWSKI, *Ar.* **255**, 165). — Braune Prismen oder Nadeln (aus wäßr. Aceton). F: 142°. Sehr schwer löslich in Wasser.

Anilin-⟨4 azo 2⟩-phenetol-⟨5 azo 2⟩-[1.8-dioxy-naphthalin-disulfonsäure-(3.6)] $C_{24}H_{21}O_9N_5S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man kuppelt diazotiertes 4'-Nitro-4-amino-2-äthoxy-azobenzol in alkal. Lösung mit 1.8-Dioxy-naphthalin-disulfonsäure-(3.6) und reduziert den entstandenen braunschwarzen Farbstoff mit Natriumsulfid (REVERDIN, RILLIET, VERNET, *Bl.* [4] **23**, 386; *C.* **1919** I, 85). — Braunes Pulver. — Färbt Wolle blau.

1-Dimethylamino-benzol-diazosulfonsäure-(4), Dimethylanilin-diazosulfonsäure-(4) $C_8H_{11}O_3N_3S = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot SO_3H$. *B.* Man läßt eine wäßr. Lösung von 1-Dimethylamino-benzol-diazoniumchlorid-(4) (S. 371) in $NaHSO_3$-Lösung einfließen und zerlegt das entstandene Natriumsalz mit Salzsäure (STOLLÉ, *B.* **45**, 2682). — Violettrote Prismen. F: 144°. Schwer löslich in kaltem Wasser. — Zersetzt sich beim Erwärmen mit Wasser unter Entwicklung von Stickstoff und Schwefeldioxyd. Gibt bei der Reduktion mit Zinnchlorür und alkoh. Salzsäure 4-Dimethylamino-phenylhydrazin-β-sulfonsäure (S. 216). Bei der Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure entsteht N.N-Dimethyl-p-phenylendiamin. Beim Erwärmen des Natriumsalzes mit $NaHSO_3$-Lösung und Eindampfen des Reaktionsprodukts mit Salzsäure erfolgt Spaltung unter Bildung von Hydrazin. — $NaC_8H_{10}O_3N_3S$. Orangegelbe Nadeln (aus Wasser). — $KC_8H_{10}O_3N_3S$. Ziegelrote Nadeln. — $AgC_8H_{10}O_3N_3S$. Nadeln (aus Wasser). Verpufft bei 175°.

Acetanilid-⟨4 azo 4⟩-[3-brom-N.N-diäthyl-anilin], 2-Brom-4-diäthylamino-4'-acetamino-azobenzol $C_{18}H_{21}ON_4Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kuppeln von diazotiertem N-Acetyl-p-phenylendiamin mit 3-Brom-diäthylanilin (JACOBS, HEIDELBERGER, *J. biol. Chem.* **21**, 128). — Tafeln (aus Alkohol). F: 163,5—164° (korr.). Sehr leicht löslich in Chloroform, schwerer in Benzol, Aceton und heißem Alkohol. Löslich mit dunkelvioletter Farbe in verd. Salzsäure. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rotbraun.

4-Benzolazo-2.6-dibrom-anilin, 3.5-Dibrom-4-amino-azobenzol $C_{12}H_9N_3Br_2$, s. nebenstehende Formel (*S. 340*). Gibt mit rauchender Schwefelsäure auf dem Wasserbad eine Monosulfonsäure (WATSON, SIRCAR, DUTTA, *C.* **1911** I, 1163).

[2-Nitro-anilin]-⟨4 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{16}H_{12}O_3N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man kuppelt N-Acetyl-2-nitro-4-diazo-anilin (S. 373) mit β-Naphthol und verseift das entstandene Acetylderivat (s. u.) durch aufeinanderfolgendes Behandeln mit verd. Essigsäure und Ammoniak (MORGAN, CLEAGE, *Soc.* **113**, 593). — Bräunliches Pulver. F: 208°. — Liefert beim Diazotieren und Verkochen mit Alkohol [3-Nitro-benzol]-⟨1 azo 1⟩-naphthol-(2). — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine weinrote Färbung.

[2-Nitro-acetanilid]-⟨4 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{18}H_{14}O_4N_4 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot N:N \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Dunkelrotes Pulver. Schmilzt oberhalb 290° (MORGAN, CLEAGE, *Soc.* **113**, 593).

[3-Nitro-anilin]-⟨4 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{16}H_{12}O_3N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man kuppelt N-Acetyl-3-nitro-4-diazo-anilin (S. 373) in Eisessig mit β-Naphthol und erwärmt die essigsaure Lösung des entstandenen Acetylderivats (s. u.) mit überschüssigem konz. Ammoniak (MORGAN, CLEAGE, *Soc.* **113**, 592). — Liefert beim Diazotieren und Verkochen [2-Nitro-benzol]-⟨1 azo 1⟩-naphthol-(2).

[3-Nitro-acetanilid]-⟨4 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{18}H_{14}O_4N_4 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot N:N \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Rotes Pulver. F: 298° (MORGAN, CLEAGE, *Soc.* **113**, 592). — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine rote Färbung.

2. Azoderivate der Monoamine C_7H_9N.

1. ***Azoderivate des 2-Amino-toluols (o-Toluidins)*** $C_7H_9N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$.

5-Benzolazo-2-amino-toluol, Benzol-azo-o-toluidin, 4-Amino-3-methyl-azobenzol $C_{13}H_{13}N_3$, s. nebenstehende Formel *(S. 343)*. Absorptionsspektrum in Alkohol und verd. Salzsäure: HANTZSCH, *B.* **48**, 173, 177.

$C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot NH_2$

5-Benzolazo-2-dimethylamino-toluol, 4-Dimethylamino-3-methyl-azobenzol $C_{15}H_{17}N_3 = C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot N(CH_3)_2$. Lichtgelbe Nädelchen (aus Alkohol). F: 98° (HANTZSCH, *B.* **48**, 176). Absorptionsspektrum in Alkohol und verd. Salzsäure: H. — Hydrochlorid. Rote Krystalle (H.).

5-o-Toluolazo-2-amino-toluol, o-Toluol-azo-o-toluidin, 4′-Amino-2.3′-dimethyl-azobenzol $C_{14}H_{15}N_3$, s. nebenstehende Formel *(S. 344)*. Zur Bildung aus o-Toluidin vgl. ORLOW, Ж. **42**, 939.

$C_6H_4(CH_3) \cdot N:N \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot NH_2$

5-o-Toluolazo-2-acetamino-toluol, 4′-Acetamino-2.3′-dimethyl-azobenzol $C_{16}H_{17}ON_3$, s. nebenstehende Formel *(S. 345)*. Ist entgegen der Angabe von SCHULTZ (*B.* **17**, 470) schwer löslich in Alkohol (KALLE & Co., D. R. P. 253884; *C.* **1913** I, 82; *Frdl.* **11**, 1177).

$C_6H_4(CH_3) \cdot N:N \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$

5-o-Toluolazo-2-chloracetamino-toluol, 4′-Chloracetamino-2.3′-dimethyl-azobenzol $C_{16}H_{16}ON_3Cl = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2Cl$. *B.* Aus 5-o-Toluolazo-2-amino-toluol und Chloracetylchlorid in Toluol (JACOBS, HEIDELBERGER, *J. biol. Chem.* **21**, 118). — Lachsfarbige Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 171—172,5° (korr.). Schwer löslich in organischen Lösungsmitteln in der Kälte, leicht in der Wärme. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit braunroter Farbe. — Verbindung mit Hexamethylentetramin s. Ergw. Bd. I, S. 317.

5-o-Toluolazo-2-diacetylamino-toluol, 4′-Diacetylamino-2.3′-dimethyl-azobenzol, Pellidol $C_{18}H_{19}O_2N_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot N(CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von 5-o-Toluolazo-2-amino-toluol mit Acetanhydrid in Gegenwart von Natriumacetat (KALLE & Co., D. R. P. 253884; *C.* **1913** I, 82; *Frdl.* **11**, 1177). — Wird in zwei Modifikationen erhalten: 1) rötlichgelbe Nadeln (aus Ligroin), F: 65°; 2) rote derbe Krystalle, F: 75°. Sehr leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln. — Prüfung auf Reinheit: Deutsches Arzneibuch, 6. Ausgabe [Berlin 1926], S. 521. — Über die physiologische Wirkung vgl. FRÄNKEL, Die Arzneimittel-Synthese, 6. Aufl. [Berlin 1927], S. 639.

5-p-Toluolazo-2-amino-toluol, p-Toluol-azo-o-toluidin, 4-Amino-3.4′-dimethyl-azobenzol $C_{14}H_{15}N_3$, s. nebenstehende Formel *(S. 345)*. Diffusion des Hydrochlorids in Gelatinegallerte: SKRAUP, *B.* **49**, 2148.

$CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot NH_2$

[Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 5⟩-[2-amino-toluol], p-Benzolsulfonsäure-azo-o-toluidin, 4-Amino-3-methyl-azobenzol-sulfonsäure-(4′) $C_{13}H_{13}O_3N_3S$, s. nebenstehende Formel *(S. 346)*. Absorptionsspektrum in verd. Salzsäure, Natronlauge und Alkohol: HANTZSCH, *B.* **48**, 171, 172.

$HO_3S \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot NH_2$

[Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 5⟩-[2-dimethylamino-toluol], p-Benzolsulfonsäure-azo-dimethyl-o-toluidin, 4-Dimethylamino-3-methyl-azobenzol-sulfonsäure-(4′) $C_{15}H_{17}O_3N_3S = HO_3S \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus p-Diazobenzolsulfonsäure (S. 369) und Dimethyl-o-toluidin (HANTZSCH, *B.* **48**, 169). — Krystallisiert aus allen Lösungsmitteln in orangegelben Blättchen (stabile Form), die durch Reiben in eine rote (labile) Form übergehen; die rote Form wird durch Wasser wieder in die gelbe Form zurückverwandelt. — Absorptionsspektrum in Methanol, verd. Salzsäure und Natronlauge: H.

2. ***Azoderivate des 3-Amino-toluols (m-Toluidins)*** $C_7H_9N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$.

6-o-Toluolazo-3-anisalamino-toluol, 4-Anisalamino-2.2′-dimethyl-azobenzol $C_{22}H_{21}ON_3$, s. nebenstehende Formel. Konstitution nach VORLÄNDER, Priv.-Mitt. — Braunrote Blätter (aus Alkohol). F: 125° (V.). Ist monotrop krystallinisch-flüssig (V.; vgl. a. V., HUTH, *Ph. Ch.* **57**, 360; GAUBERT, *C.* **1917** II, 806).

$C_6H_4(CH_3) \cdot N:N \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$

[Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 6⟩-[3-amino-toluol], p-Benzolsulfonsäure-azo-m-toluidin, 4-Amino-2-methyl-azobenzol-sulfonsäure-(4′) $C_{13}H_{13}O_3N_3S$, s. nebenstehende Formel *(S. 349)*. Absorptionsspektrum in verd. Salzsäure, Natronlauge und Alkohol: HANTZSCH, *B.* **48**, 171, 172.

$HO_3S \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot NH_2$

Hydroxymethylat des 4-Amino-4'-dimethylamino-2-methyl-azobenzols $C_{16}H_{22}ON_4$, s. nebenstehende Formel. Verwendung des Chlorids zur Darstellung von grünschwarzen bis schwarzen Azofarbstoffen für Kunstseide: Höchster Farbw., D. R. P. 250240, 250241, 250242; *C.* **1912** II, 778, 779; *Frdl.* **11**, 409, 410.

3. ***Azoderivat des 4-Amino-toluols (p-Toluidins)*** $C_7H_9N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$.

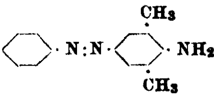
3-p-Toluolazo-4-amino-toluol, p-Toluol-azo-p-toluidin, 6-Amino-3.4'-dimethyl-azobenzol $C_{14}H_{15}N_3$, s. nebenstehende Formel *(S. 351)*. *B.* Beim Erwärmen von p-Toluoldiazo-dicyandiamid (S. 407) mit p-Toluidin und wenig Anilinhydrochlorid auf 60° (v. Walther, Griesshammer, *J. pr.* [2] **92**, 228). — F: 117° (v. W., G.). — Magnetische Susceptibilität: Pascal, *C. r.* **150**, 1168; *Bl.* [4] **9**, 868. — Liefert beim Erhitzen auf 300° p-Toluidin, 3.4-Diamino-toluol und 2-p-Tolyl-5-methyl-benztriazol (Syst. No. 3804) (Charrier, *G.* **40** II, 132).

3. Azoderivate der Monoamine $C_8H_{11}N$.

1. ***Azoderivat des 3-Amino-o-xylols (vic.-o-Xylidins)*** $C_8H_{11}N = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH_2$.

6-Benzolazo-3-amino-o-xylol, Benzol-azo-vic.-o-xylidin, 4-Amino-2.3-dimethyl-azobenzol $C_{14}H_{15}N_3$, s. nebenstehende Formel *(S. 356)*. *B.* Zur Bildung aus Benzoldiazoniumchlorid und vic.-o-Xylidin nach Menton (*A.* **263**, 333) vgl. v. Auwers, Borsche, *B.* **48**, 1730. — Rubinrote Prismen (aus Benzin). F: 96,5—97,5°. Leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln.

2. ***Azoderivat des 2-Amino-m-xylols (vic.-m-Xylidins)*** $C_8H_{11}N = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH_2$.



5-Benzolazo-2-amino-m-xylol, Benzol-azo-vic.-m-xylidin, 4-Amino-3.5-dimethyl-azobenzol $C_{14}H_{15}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Benzoldiazoniumchlorid und vic.-m-Xylidin in verd. Salzsäure (v. Auwers, Borsche, *B.* **48**, 1729). — Braune, bläulichglänzende Nadeln (aus Benzin). F: 99—101°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

3. ***Azoderivat des 5-Amino-m-xylols (symm.-m-Xylidins)*** $C_8H_{11}N = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH_2$.

2-Benzolazo-5-amino-m-xylol, Benzolazo-symm.-m-xylidin, 4-Amino-2.6-dimethyl-azobenzol $C_{14}H_{15}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Benzoldiazoniumchlorid und symm.-m-Xylidin (v. Auwers, Borsche, *B.* **48**, 1729). — Rote Nadeln (aus Benzin). F: 67°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

b) Azoderivate der Monoamine $C_nH_{2n-11}N$.

1. Azoderivate der Monoamine $C_{10}H_9N$.

1. ***Azoderivate des 1-Amino-naphthalins (α-Naphthylamins)*** $C_{10}H_9N = C_{10}H_7 \cdot NH_2$.

4-Benzolazo-naphthylamin-(1) $C_{16}H_{13}N_3$, s. nebenstehende Formel *(S. 361)*. *B.* Beim Erhitzen von 4-Benzolazo-naphthol-(1) mit Ammoniumsulfit und konz. Ammoniak im Rohr auf 130—140° (Woroshzow, Ж. **43**, 783; *J. pr.* [2] **84**, 527). — Diffusion des Hydrochlorids in Gelatinegallerte: Skraup, *B.* **49**, 2148. — Beim Erwärmen des Dinitrats (S. 324) auf 60—80° entstehen Benzoldiazoniumnitrat und 4-Nitro-naphthylamin-(1) (Casale, *G.* **45** II, 403). Das Hydrochlorid liefert beim Kochen mit $NaHSO_3$-Lösung das Natriumsalz des sauren Schwefligsäureesters des 1.1-Dioxy-4-phenylhydrazono-1.4-dihydro-naphthalins (S. 45) (W., Ж. **43**, 779; *J. pr.* [2] **84**, 522). Das Hydrochlorid gibt beim Kochen der alkoh. Lösung mit p-Toluolsulfinsäure eine aus Alkohol in Nadeln krystallisierende Verbindung vom Schmelzpunkt 242°, die sich in heißer verdünnter Natronlauge mit gelber Farbe löst (Kalle & Co., D. R. P. 285501; *C.* **1915** II, 449; *Frdl.* **12**, 312). — Verwendung zur Darstellung von Schwefelfarbstoffen: Agfa, D. R. P. 293186, 295254; *C.* **1916** II, 293, **1917** I, 41; *Frdl.*

12, 924; 13, 572. — $C_{16}H_{13}N_3+HCl$. Grüne Prismen (aus Alkohol oder Eisessig). F: 205° (CASALE, CASALE-SACCHI, *G.* 45 I, 491). — $C_{16}H_{13}N_3+2HCl$. Grünvioletter krystallinischer Niederschlag. Ist sehr unbeständig (C., C.-S.). — $C_{16}H_{13}N_3+H_2SO_4$. Grüne Prismen mit rotem oder blauem Oberflächenglanz (aus Alkohol). F: 214—215° (C., C.-S.). — $C_{16}H_{13}N_3+HNO_3$. F: 181—182° (C., C.-S.). — $C_{16}H_{13}N_3+2HNO_3$. Blutrote Krystalle (C., C.-S.). Ist unbeständig.

[4-Chlor-benzol]-⟨1 azo 4⟩-naphthylamin-(1) $C_{16}H_{12}N_3Cl$, s. nebenstehende Formel (*S. 362*). *B.* Zur Bildung aus diazotiertem 4-Chlor-anilin und α-Naphthylamin nach BAMBERGER, GROB (*B.* 35, 78 Anm.) vgl. TRÖGER, PIOTROWSKI, *Ar.* 255, 160. — Läßt sich nur unter Druck bei mäßiger Wärme diazotieren.

Cl·⟨⟩·N:N·⟨⟩·NH_2

[2-Nitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-naphthylamin-(1) $C_{16}H_{12}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Nitro-benzoldiazoniumchlorid und α-Naphthylamin in Alkohol (CASALE, CASALE-SACCHI, *G.* 44 II, 402). — Smaragdgrüne Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 174—175°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform und Äther mit roter Farbe. — $C_{16}H_{12}O_2N_4+HCl$. Grüne Prismen (aus Alkohol oder Eisessig). F: 187° (C., C.-S., *G.* 45 I, 500). — $2C_{16}H_{12}O_2N_4+H_2SO_4$. Ziegelrote Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). F: 200°. — $C_{16}H_{12}O_2N_4+H_2SO_4$. Braune Prismen mit grünem Oberflächenglanz (aus schwefelsäurehaltigem Alkohol). F: 217—218°. — $C_{16}H_{12}O_2N_4+HNO_3$. Smaragdgrüne Prismen (aus Alkohol). F: 165—166°.

NO_2 ⟨⟩·N:N·⟨⟩·NH_2

[4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-naphthylamin-(1) $C_{16}H_{12}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel (*S. 362*). Verwendung zur Darstellung von Schwefelfarbstoffen: AGFA, D. R. P. 295254; *C.* 1917 I, 41; *Frdl.* 12, 924.

O_2N·⟨⟩·N:N·⟨⟩·NH_2

4-Benzolazo-N-äthyl-naphthylamin-(1) $C_{18}H_{17}N_3$, s. nebenstehende Formel (*S. 362*). Verwendung zur Darstellung von Schwefelfarbstoffen: AGFA, D. R. P. 293186; *C.* 1916 II, 293; *Frdl.* 13, 572.

⟨⟩·N:N·⟨⟩·NH·C_2H_5

[4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-[N-äthyl-naphthylamin-(1)] $C_{18}H_{16}O_2N_4 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_{10}H_6\cdot NH\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Äthyl-α-naphthylamin und diazotiertem 4-Nitro-anilin in Eisessig bei Gegenwart von Natriumacetat (AGFA, D. R. P. 293186; *C.* 1916 II, 293; *Frdl.* 13, 572). — Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol und Eisessig mit roter Farbe. Unlöslich in verd. Säuren. — Überführung in einen gelbbraunen Farbstoff durch Erhitzen mit Schwefel auf 180—250°: AGFA.

[2-Nitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-[N-acetyl-naphthylamin-(1)] $C_{18}H_{14}O_3N_4 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_{10}H_6\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von [2-Nitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-naphthylamin-(1) mit Acetanhydrid (CASALE, CASALE-SACCHI, *G.* 44 II, 403). — Hellgrüne Nadeln (aus Alkohol). F: 200°. Löslich in Alkohol und Chloroform, schwer löslich in anderen organischen Lösungsmitteln.

[2-Nitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-[N-benzoyl-naphthylamin-(1)] $C_{23}H_{16}O_3N_4 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_{10}H_6\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus [2-Nitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-naphthylamin-(1) durch Behandeln mit Benzoylchlorid und Natronlauge (CASALE, CASALE-SACCHI, *G.* 44 II, 403). — Nadeln mit rotem Oberflächenglanz (aus Alkohol). F: 185°. Löslich in Chloroform, Alkohol und Benzol, schwer löslich in Äther.

4-o-Toluolazo-naphthylamin-(1), Toluol-⟨2 azo 4⟩-naphthylamin-(1) $C_{17}H_{15}N_3$, s. nebenstehende Formel (*S. 365*). *B.* Zur Bildung aus o-Toluoldiazoniumchlorid und α-Naphthylamin vgl. TRÖGER, LANGE, *Ar.* 255, 9; CASALE, CASALE-SACCHI, *G.* 44 II, 395. — Rote Nadeln (aus Ligroin oder verd. Alkohol). F: 99° (T., L.), 97—97,5° (korr.) (JACOBS, HEIDELBERGER, *J. biol. Chem.* 21, 121), 95° (C., C.-S.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol mit blutroter Farbe (T., L.; J., H.; C., C.-S.). Unlöslich in Wasser (T., L.). Löslich in Essigsäure mit violetter Farbe (C., C.-S.). Die Nitrate zerfallen bei gewöhnlicher Temperatur in o-Toluoldiazoniumnitrat und 4-Nitro-naphthylamin-(1); in der Wärme entsteht daneben 5-Nitro-toluoldiazoniumnitrat-(2) (C., *G.* 45 II, 403). — Löslich in konz. Schwefelsäure mit roter, in verd. Schwefelsäure mit violetter Farbe (C., C.-S., *G.* 44 II, 396). — $C_{17}H_{15}N_3+HCl$. Blauviolette Nadeln (aus verd. Alkohol) (TRÖGER, LANGE, *Ar.* 255, 10; C., C.-S., *G.* 45 I, 494). Unlöslich in Wasser. — $C_{17}H_{15}N_3+2HCl$. Dunkelgrün. Ist unbeständig (C., C.-S., *G.* 45 I, 493). — $C_{17}H_{15}N_3+H_2SO_4$. Grüne Nadeln (aus Eisessig). F: 195—196° (Zers.) (C., C.-S., *G.* 45 I, 492). — $2C_{17}H_{15}N_3+H_2SO_4$. Gelbe Blättchen (aus Alkohol oder Eisessig). F: 163° (Zers.) (C., C.-S., *G.* 45 I, 493). — $2C_{17}H_{15}N_3+H_2SO_4+3H_2O$. Blaßviolettes Krystallpulver. Wird bei 100° wasserfrei (T., L., *Ar.* 255, 10). — $C_{17}H_{15}N_3+HNO_3$. Smaragdgrüne Prismen (aus Alkohol). F: 170° (C., C.-S., *G.* 45 I,

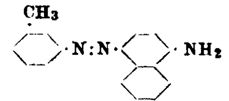
CH_3 ⟨⟩·N:N·⟨⟩·NH_2

494; T., L., *Ar.* **255**, 10). — $C_{17}H_{15}N_3 + 2HNO_3$. Dunkelbraune Krystalle. Explodiert bei ca. 80° unter Flammenbildung (C., C.-S.).

4-o-Toluolazo-N-acetyl-naphthylamin-(1) $C_{19}H_{17}ON_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_{10}H_6\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-o-Toluolazo-naphthylamin-(1) durch mäßiges Erhitzen mit Acetanhydrid (CASALE, CASALE-SACCHI, *G.* **44** II, 397). — Orangerote Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 215°. Löslich in Eisessig, Alkohol, Benzol und Chloroform, schwerer löslich in Schwefelkohlenstoff.

4-o-Toluolazo-N.N-diacetyl-naphthylamin-(1) $C_{21}H_{19}O_2N_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_{10}H_6\cdot N(CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 4-o-Toluolazo-naphthylamin-(1) durch Kochen mit überschüssigem Acetanhydrid (CASALE, CASALE-SACCHI, *G.* **44** II, 397). — Ziegelrote Tafeln (aus Alkohol). F: 136°. Löslich in Alkohol, etwas löslich in Eisessig und Benzol, schwer in Äther und Schwefelkohlenstoff.

4-o-Toluolazo-N-benzoyl-naphthylamin-(1) $C_{24}H_{19}ON_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_{10}H_6\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. Hellgelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 200° (CASALE, CASALE-SACCHI, *G.* **44** II, 397). Löslich in Eisessig, Benzol, schwer löslich in Alkohol und Äther.



4-m-Toluolazo-naphthylamin-(1), Toluol-⟨3 azo 4⟩-naphthylamin-(1) $C_{17}H_{15}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus m-Toluoldiazoniumchlorid und α-Naphthylamin in Alkohol bei 45° (TRÖGER, LANGE, *Ar.* **255**, 14). — Blutrote Krystalle mit bläulichem Oberflächenglanz (aus Ligroin). F: 107° (T., L.). — Das Nitrat zerfällt in der Wärme in m-Toluoldiazoniumnitrat und 4-Nitro-naphthylamin-(1) (CASALE, *G.* **45** II, 404). — $C_{17}H_{15}N_3 + HCl$. Hellgrüne, blauschimmernde Prismen (aus Alkohol oder Eisessig) (CASALE, CASALE-SACCHI, *G.* **45** I, 495). — $C_{17}H_{15}N_3 + HCl + 2H_2O$. Schwarze grünlichschimmernde Nadeln (aus verd. Alkohol) (T., L., *Ar.* **255**, 15). — $C_{17}H_{15}N_3 + H_2SO_4$. Bronzegrüne Blättchen (aus Eisessig) (C., C.-S., *G.* **45** I, 494; vgl. a. T., L., *Ar.* **255**, 15). F: 189° (C., C.-S.). —$C_{17}H_{15}N_3 + HNO_3$. Violette Nadeln (aus Alkohol) (C., C.-S., *G.* **45** I, 495; T., L., *Ar.* **255**, 14). F: 172° (C., C.-S.).

4-p-Toluolazo-naphthylamin-(1), Toluol-⟨4 azo 4⟩-naphthylamin-(1) $C_{17}H_{15}N_3$, s. nebenstehende Formel *(S. 365)*. *B.* Zur Bildung aus diazotiertem p-Toluidin und α-Naphthylamin vgl. TRÖGER, LANGE, *Ar.* **255**, 3. — Läßt sich nur schwierig diazotieren, wobei eine reichliche Menge eines in Wasser unlöslichen Nebenproduktes entsteht (T., L.). Die Nitrate zerfallen in der Wärme in p-Toluoldiazoniumnitrat und 4-Nitro-naphthylamin-(1) (CASALE, *G.* **45** II, 404). — $C_{17}H_{15}N_3 + HCl$. Grüne Prismen (aus Eisessig). F: 211° (Zers.) (CASALE, CASALE-SACCHI, *G.* **45** I, 496). — $C_{17}H_{15}N_3 + 2HCl$. Violetter krystallinischer Niederschlag. Ist unbeständig (C., C.-S.). — $C_{17}H_{15}N_3 + H_2SO_4$. Grüne Nadeln mit rotem Oberflächenglanz (aus Alkohol oder Eisessig). F: 211° (C., C.-S.). — $C_{17}H_{15}N_3 + HNO_3$. Violette Nadeln mit grünem Oberflächenglanz (aus Alkohol). F: 163° (C., C.-S.). — $C_{17}H_{15}N_3 + 2HNO_3$. Grünlichbraune Krystalle. F: ca. 80° (C., C.-S.; C., *G.* **45** II, 404). Gibt an der Luft Salpetersäure ab.

4-α-Naphthalinazo-naphthylamin-(1), Naphthalin-⟨1 azo 4⟩-naphthylamin-(1), 4-Amino-[1.1'-azonaphthalin] $C_{20}H_{15}N_3$, s. nebenstehende Formel *(S. 365)*. Das Dinitrat (s. u.) zerfällt bei raschem Erhitzen kleiner Mengen in α-Naphthalindiazoniumnitrat und 4-Nitro-naphthylamin-(1) (CASALE, *G.* **45** II, 405). — $C_{20}H_{15}N_3 + HCl$. Schwarzgrüne Nadeln (aus Alkohol). Bräunt sich oberhalb 230°, ohne zu schmelzen (CASALE, CASALE-SACCHI, *G.* **45** I, 499). — $C_{20}H_{15}N_3 + 2HCl$. Grüne Prismen (aus salzsäurehaltigem Alkohol oder Eisessig). Färbt sich beim Erhitzen auf 140° rot, bräunt sich bei 190° und schmilzt bei 201° bis 202° (C., C.-S.). — $C_{20}H_{15}N_3 + H_2SO_4$. Grüne, rotschimmernde Nadeln (aus Alkohol) oder dunkelgrüne Prismen (aus Eisessig). F: 163° (C., C.-S.). — $C_{20}H_{15}N_3 + 2HNO_3$. Dunkelgrüne, bronzeglänzende Krystalle. Explodiert bei 139—140° (C., C.-S.).

[Naphthylamin-(1)]-⟨4 azo 2⟩-phenol-methyläther, Anisol-⟨2 azo 4⟩-naphthylamin-(1) $C_{17}H_{15}ON_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Methoxy-benzoldiazoniumsulfat und α-Naphthylamin in Alkohol (CASALE, CASALE-SACCHI, *G.* **44** II, 399). — Rote Nadeln (aus Benzol). F: 185°; sehr leicht löslich in Chloroform, mäßig löslich in Alkohol und Äther mit roter Farbe; sehr leicht löslich in Eisessig mit violetter Farbe (C., C.-S., *G.* **44** II, 399). — Das Dinitrat (s. u.) zerfällt beim Erhitzen auf ca. 85° in 2-Methoxy-benzoldiazoniumnitrat und 4-Nitro-naphthylamin-(1) (C., *G.* **45** II, 405). — $C_{17}H_{15}ON_3 + HCl$. Grüne, metallisch glänzende Krystalle. F: 194—195° (C., C.-S., *G.* **45** I, 497). — $C_{17}H_{15}ON_3 + 2HCl$. Braune Krystalle mit grünem Oberflächenglanz (C., C.-S.). — $C_{17}H_{15}ON_3 + H_2SO_4$. Olivgrüne Nadeln (aus Eisessig + Äther). F: 173° (C., C.-S.). — $C_{17}H_{15}ON_3 + HNO_3$. Smaragdgrüne Prismen (aus Alkohol). F: 173° (C., C.-S.). — $C_{17}H_{15}ON_3 + 2HNO_3$. Grünes Krystallpulver. Ist unbeständig (C., C.-S.).

[Naphthylamin-(1)]-⟨4 azo 2⟩-phenol-äthyläther, Phenetol-⟨2 azo 4⟩-naphthylamin-(1) $C_{18}H_{17}ON_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Analog der vorhergehenden Verbindung (CASALE, CASALE-SACCHI, *G.* **44** II, 401). — Rote Krystalle (aus Alkohol). F: 169°; löslich in Alkohol und Benzol, sehr leicht löslich in Chloroform und Äther (C., C.-S., *G.* **44** II, 401). — Die Nitrate zerfallen beim Erhitzen in 2-Äthoxy-benzol-diazoniumnitrat und 4-Nitro-naphthylamin-(1) (C., *G.* **45** II, 405). — $C_{18}H_{17}ON_3 + HCl$. Hellgrüne Nadeln. F: 195° (C., C.-S., *G.* **45** I, 498). — $C_{18}H_{17}ON_3 + 2HCl$. Ist unbeständig (C., C.-S.). — $C_{18}H_{17}ON_3 + H_2SO_4$. Grüne Prismen (aus Alkohol). F: 182° (Zers.) (C., C.-S.). — $C_{18}H_{17}ON_3 + HNO_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 158—159° (C., C.-S.). — $C_{18}H_{17}ON_3 + 2HNO_3$. Grünes Krystallpulver. Ist unbeständig (C., C.-S.).

Anisol - ⟨2 azo 4⟩ - [N - acetyl - naphthylamin - (1)] $C_{19}H_{17}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. Granatrote Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 203—204° (CASALE, CASALE-SACCHI, *G.* **44** II, 400).

Phenetol - ⟨2 azo 4⟩ - [N - acetyl - naphthylamin - (1)] $C_{20}H_{19}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 191° (CASALE, CASALE-SACCHI, *G.* **44** II, 401). Löslich in Alkohol, Chloroform und Benzol, schwerer löslich in Schwefelkohlenstoff, fast unlöslich in Äther.

Anisol - ⟨2 azo 4⟩ - [N - benzoyl - naphthylamin - (1)] $C_{24}H_{19}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. Orangerote Nadeln (aus Eisessig). F: 182° (C., C.-S., *G.* **44** II, 400).

Phenetol - ⟨2 azo 4⟩ - [N - benzoyl - naphthylamin - (1)] $C_{25}H_{21}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. Grünliche Nadeln (aus Alkohol). F: 180° (CASALE, CASALE-SACCHI, *G.* **44** II, 402). Unlöslich in Äther, löslich in Alkohol mit violetter Farbe, mäßig löslich in Benzol, sehr leicht in Chloroform.

[Naphthylamin-(1)]-⟨4 azo 4⟩-phenol, Phenol-⟨4 azo 4⟩-naphthylamin-(1) $C_{16}H_{13}ON_3$, s. nebenstehende Formel *(S. 366)*. Ziegelrote Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 187—188° (WOROSHZOW, Ж. **47**, 1724; *C.* **1916** II, 260; *A. ch.* [9] **7**, 97). — Liefert beim Behandeln mit wäßrig-alkoholischer $NaHSO_3$-Lösung das Natriumsalz des sauren Schwefligsäureesters des 4.4-Dioxy-1-[4-oxy-phenylhydrazono]-1.4-dihydro-naphthalins (S. 190). — Löslich in konz. Schwefelsäure mit himbeerroter Farbe, die beim Verdünnen in Violett umschlägt.

[Naphthylamin-(1)]-⟨4 azo 4⟩-phenol-phenyläther, Diphenyläther-⟨4 azo 4⟩-naphthylamin-(1) $C_{22}H_{17}ON_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem 4-Amino-diphenyläther und α-Naphthylamin in Alkohol (MAILHE, *C. r.* **154**, 1241; *Bl.* [4] **11**, 1015). — Schwarzrotes Pulver. F: 75°. — Die alkoh. Lösung wird durch Schwefelsäure violett gefärbt.

N-Äthyl-N-benzoyl-naphthylamin-(1)-diazocyanid-(4) $C_{20}H_{16}ON_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus N-Äthyl-N-benzoyl-naphthylamin-(1)-diazoniumchlorid-(4) und Kaliumcyanid in verd. Alkohol bei —10° (MORGAN, COUZENS, *Soc.* **97**, 1695). — Dunkelroter Niederschlag.

Benzoesäure-⟨2 azo 4⟩-naphthylamin-(1) $C_{17}H_{13}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kuppeln von diazotierter Anthranilsäure mit α-Naphthylamin in Alkohol (HOWARD, POPE, *Soc.* **99**, 1335; WOROSHZOW, Ж. **47**, 1714; *C.* **1916** II, 260; *A. ch.* [9] **7**, 84). — Grüne, metallisch glänzende Prismen (aus Alkohol), grüne Krystalle (aus Anilin). F: 243° (H., P.), 227—228° (W.). — Gibt mit $NaHSO_3$-Lösung das Natriumsalz des sauren Schwefligsäureesters des 4.4-Dioxy-1-[2-carboxy-phenylhydrazono]-1.4-dihydro-naphthalins (S. 203) (W.). — Die Lösung in Natronlauge ist orange; die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blauviolett und wird beim Verdünnen himbeerrot (W.). — Zur Verwendung als Indicator vgl. LUBS, CLARK, *C.* **1916** I, 175. — $NaC_{17}H_{12}O_2N_3$. Rote Nadeln. Löslich in Wasser (H., P.).

Benzoesäure-⟨2 azo 4⟩-[N.N-dimethyl-naphthylamin-(1)] $C_{19}H_{17}O_2N_3 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_{10}H_6 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Durch Kuppeln von diazotierter Anthranilsäure mit Dimethyl-α-naphthylamin in Alkohol (HOWARD, POPE, *Soc.* **99**, 1335). — Dunkelgrüne Nadeln

(aus Toluol). F: 196°. — Zur Verwendung als Indicator vgl. LUBS, CLARK, *C.* **1916** I, 175. — $NaC_{19}H_{16}O_2N_3$. Dunkelrötlichbraun. Zerfließlich (H., P.).

Benzoesäure-⟨2 azo 4⟩-[N-phenyl-naphthylamin-(1)] $C_{23}H_{17}O_2N_3 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot N{:}N\cdot C_{10}H_6\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus diazotierter Anthranilsäure und Phenyl-α-naphthylamin in Alkohol (HOWARD, POPE, *Soc.* **99**, 1336). — Grüne Nadeln (aus Alkohol + Toluol). F: 238°. — $NaC_{23}H_{16}O_2N_3$. Dunkelrote Nadeln (aus Wasser).

Benzoesäure - ⟨3 azo 4⟩ - naphthylamin - (1) $C_{17}H_{13}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotierter 3-Amino-benzoesäure und α-Naphthylamin in saurer Lösung (WOROSHZOW, Ж. **47**, 1718; *C.* **1916** II, 260; *A. ch.* [9] **7**, 89). — Braunrote Krystalle (aus Anilin). F: 190°. — Gibt mit $NaHSO_3$-Lösung das Natriumsalz des sauren Schwefligsäureesters des 4.4-Dioxy-1-[3-carboxy-phenylhydrazono]-1.4-dihydro-naphthalins (S. 205). — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit dunkelvioletter Farbe.

Benzoesäure - ⟨4 azo 4⟩ - naphthylamin - (1) $C_{17}H_{13}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotierter 4-Amino-benzoesäure und α-Naphthylamin in Alkohol (WOROSHZOW, Ж. **47**, 1720; *C.* **1916** II, 260; *A. ch.* [9] **7**, 93). — Dunkelgrüne Krystalle (aus Anilin). F: 223,5°. Gibt mit $NaHSO_3$-Lösung das Natriumsalz des sauren Schwefligsäureesters des 4.4-Dioxy-1-[4-carboxy-phenylhydrazono]-1.4-dihydro-naphthalins (S. 206). — Löslich in konz. Schwefelsäure mit dunkelvioletter Farbe.

[Benzol - sulfonsäure - (1)] - ⟨2 azo 4⟩ - naphthylamin - (1) $C_{16}H_{13}O_3N_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kuppeln von diazotierter Anilin-sulfonsäure-(2) mit α-Naphthylamin in salzsaurer Lösung (WOROSHZOW, Ж. **47**, 1703; *C.* **1916** II, 258; *A. ch.* [9] **7**, 69). — Violett. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol. — Gibt mit $NaHSO_3$-Lösung das Natriumsalz des sauren Schwefligsäureesters des 4.4-Dioxy-1-[2-sulfo-phenylhydrazono]-1.4-dihydro-naphthalins (S. 211). — Löslich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe, die beim Verdünnen in Braun übergeht. — $NaC_{16}H_{12}O_3N_3S$. Nadeln. Unlöslich in Wasser.

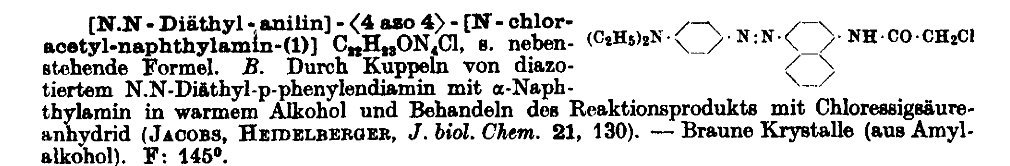
[Benzol - sulfonsäure - (1)] - ⟨3 azo 4⟩ - naphthylamin - (1) $C_{16}H_{13}O_3N_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Analog der vorhergehenden Verbindung (WOROSHZOW, Ж. **47**, 1706; *C.* **1916** II, 258; *A. ch.* [9] **7**, 74). — Violett. Unlöslich in siedendem Wasser. — Reagiert mit $NaHSO_3$-Lösung analog der vorhergehenden Verbindung. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit tiefvioletter Farbe, die beim Verdünnen in Rotbraun umschlägt. — $NaC_{16}H_{12}O_3N_3S$. Ziegelrote Blättchen.

[Benzol - sulfonsäure - (1)] - ⟨4 azo 4⟩ - naphthylamin - (1) $C_{16}H_{13}O_3N_3S$, s. nebenstehende Formel *(S. 367)*. Liefert bei der Reduktion mit Natriumpolysulfid in siedendem Wasser Naphthylendiamin-(1.4) (COBENZL, *Ch. Z.* **39**, 860). Reagiert mit $NaHSO_3$-Lösung analog der vorhergehenden Verbindung (WOROSHZOW, Ж. **47**, 1709; *C.* **1916** II, 259; *A. ch.* [9] **7**, 78). — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe, die beim Verdünnen in Rot umschlägt (W.). — $NaC_{16}H_{12}O_3N_3S$. Krystalle (W.).

[Benzol - sulfonsäure - (1)] - ⟨4 azo 4⟩ - [N.N - dimethyl-naphthylamin - (1)] $C_{18}H_{17}O_3N_3S$, s. nebenstehende Formel *(S. 367)*. Gibt bei der Reduktion mit Natriumpolysulfid in siedendem Wasser N.N-Dimethyl-naphthylendiamin-(1.4) (COBENZL, *Ch. Z.* **39**, 860).

[Benzol - sulfonsäure - (1)] - ⟨4 azo 4⟩ - [N - phenyl-naphthylamin-(1)] $C_{22}H_{17}O_3N_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Phenyl-α-naphthylamin und diazotierter Sulfanilsäure (COBENZL, *Ch. Z.* **39**, 860). — Grüne Krystalle. — Gibt bei der Reduktion mit Natriumpolysulfid in siedendem Wasser N-Phenyl-naphthylendiamin-(1.4).

Anilin - ⟨4 azo 4⟩ - [N - äthyl - naphthylamin - (1)] $C_{18}H_{18}N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von [4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-[N-äthyl-naphthylamin-(1)] mit Natriumsulfid in Alkohol (AGFA, D. R. P. 293186; *C.* **1916** II, 293; *Frdl.* **13**, 572). — Unlöslich in Wasser; leicht löslich in Alkohol. Leicht löslich in verd. Salzsäure mit blauroter Farbe. — Überführung in einen gelbbraunen Farbstoff durch Verschmelzen mit Schwefel: AGFA.



[N.N-Diäthyl-anilin]-⟨4 azo 4⟩-[N-chlor-acetyl-naphthylamin-(1)] $C_{22}H_{23}ON_4Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kuppeln von diazotiertem N.N-Diäthyl-p-phenylendiamin mit α-Naphthylamin in warmem Alkohol und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Chloressigsäureanhydrid (JACOBS, HEIDELBERGER, *J. biol. Chem.* **21**, 130). — Braune Krystalle (aus Amylalkohol). F: 145°.

2. ***Azoderivate des 2-Amino-naphthalins (β-Naphthylamins)*** $C_{10}H_9N = C_{10}H_7 \cdot NH_2$.

1-Benzolazo-naphthylamin-(2) $C_{16}H_{13}N_3$, s. nebenstehende Formel (*S. 369*). Absorptionsspektrum in alkoh. Salzsäure: GHOSH, WATSON, *Soc.* **111**, 821. — Liefert beim Erhitzen auf 300° Anilin, Naphthylendiamin-(1.2) und 2-Phenyl-4.5-benzo-benztriazol (Syst. No. 3811) (CHARRIER, *G.* **40** II, 134). Die letztgenannte Verbindung entsteht auch beim Erhitzen mit Kupferpulver in Nitrobenzol (Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D. R. P. 273443; *C.* **1914** I, 1718; *Frdl.* **12**, 424). Gibt mit $NaHSO_3$-Lösung das Natriumsalz des sauren Schwefligsäureesters des 2.2-Dioxy-1-phenylhydrazono-1.2-dihydro-naphthalins (S. 45) (WOROSHZOW, *Ж.* **43**, 781; *J. pr.* [2] **84**, 524). Liefert mit Benzylchlorid bei Gegenwart von Natriumacetat in Eisessig Anilin und 2-Phenyl-4.5-benzo-benzimidazol (Syst. No. 3490) (O. FISCHER, *J. pr.* [2] **107**, 45). Verwendung zur Darstellung von Schwefelfarbstoffen: AGFA, D. R. P. 295254; *C.* **1917** I, 41; *Frdl.* **12**, 924. — Verhalten im Organismus: SALANT, BENGIS, *J. biol. Chem.* **27**, 403, 419. — Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol $C_{16}H_{13}N_3 + C_6H_3O_6N_3$. Dunkelrote Nadeln. F: 153° (korr.) (SUDBOROUGH, BEARD, *Soc.* **97**, 787).

[2-Chlor-benzol]-⟨1 azo 1⟩-naphthylamin-(2) $C_{16}H_{12}N_3Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus β-Naphthylamin und diazotiertem 2-Chlor-anilin (NORMAN, *Soc.* **115**, 675). Beim Erhitzen von 2-[2-Chlor-benzoldiazoamino]-naphthalin (Syst. No. 2231) mit 2-Chlor-anilin und dessen Hydrochlorid auf 60° (N.). — Rote Nadeln (aus Benzol). F: 151°.

[2.4.6-Trichlor-benzol]-⟨1 azo 1⟩-naphthylamin-(2) $C_{16}H_{10}N_3Cl_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus β-Naphthylamin und diazotiertem 2.4.6-Trichlor-anilin (NORMAN, *Soc.* **115**, 678). — Rote Nadeln (aus Benzol). F: 157°.

[4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 1⟩-naphthylamin-(2) $C_{16}H_{12}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel (*S. 370*). Gibt mit 2-Chlor-benzaldehyd in siedendem Eisessig 3-[4-Nitro-anilino]-2-[2-chlor-phenyl]-4.5-benzo-benzimidazol (Syst. No. 3490) (O. FISCHER, *J. pr.* [2] **107**, 31). — Verwendung zur Herstellung von Schwefelfarbstoffen: AGFA, D. R. P. 295254; *C.* **1917** I, 41; *Frdl.* **12**, 925.

1-Benzolazo-N-methyl-naphthylamin-(2) $C_{17}H_{15}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kupplung von Benzoldiazoniumchlorid mit Methyl-β-naphthylamin in salzsaurer Lösung (MORGAN, EVENS, *Soc.* **115**, 1142). Beim Erwärmen von Methyl-β-naphthyl-nitrosamin mit Anilin in Eisessig (M., E.). — Scharlachrote Nadeln (aus Alkohol). F: 82—83°. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe.

[4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 1⟩-[N-methyl-naphthylamin-(2)] $C_{17}H_{14}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kupplung von 4-Nitro-benzoldiazoniumchlorid mit Methyl-β-naphthylamin in salzsaurer Lösung (MORGAN, EVENS, *Soc.* **115**, 1143). — Dunkelbraune Nadeln (aus Eisessig). F: 190—192°. Löslich in Essigester, Benzol, Aceton und Eisessig. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe.

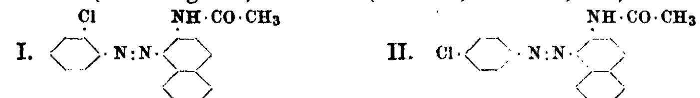
1-Benzolazo-N-benzyl-naphthylamin-(2) $C_{23}H_{19}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Benzoldiazoniumchlorid und Benzyl-β-naphthylamin in heißem Alkohol bei Gegenwart von Natriumacetat (O. FISCHER, *J. pr.* [2] **107**, 48). — Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 136—138°. — Gibt beim Kochen mit alkoh. Salzsäure neben viel Harz Anilin und 2-Phenyl-4.5-benzo-benzimidazol (Syst. No. 3490). — Löslich in konz. Schwefelsäure mit blauvioletter Farbe.

1-Benzolazo-N-salicylal-naphthylamin-(2) $C_{23}H_{17}ON_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von 1-Benzolazo-naphthylamin-(2) mit Salicylaldehyd in absol. Alkohol (O. FISCHER, *J. pr.* [2] **107**, 20). — Violettstichige Nadeln. Leicht löslich in

Alkohol und Äther. — Geht beim Erhitzen auf 100—110° oder beim Erwärmen mit Eisessig in 3-Anilino-2-[2-oxy-phenyl]-4.5-benzo-benzimidazol (Syst. No. 3516) über.

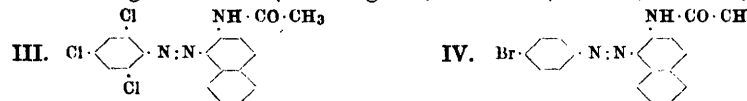
1-Benzolazo-N-[anthrachinonyl-(1)]-naphthylamin-(2) $C_{30}H_{19}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_{10}H_6 \cdot NH \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_4$. *B.* Aus 1-Chlor-anthrachinon und 1-Benzolazo-naphthylamin-(2) (Höchster Farbw., D. R. P. 230005; *C.* 1911 I, 363; *Frdl.* 10, 702). — Gibt mit 80%iger Schwefelsäure auf dem Wasserbad 1.2-Benzo-5.6-phthalyl-phenazin (Syst. No. 3607).

[2-Chlor-benzol]-⟨1 azo 1⟩-[N-acetyl-naphthylamin-(2)] $C_{18}H_{14}ON_3Cl$, Formel I. Orangerote Nadeln (aus Essigester). F: 153° (NORMAN, *Soc.* 115, 675).



[4-Chlor-benzol]-⟨1 azo 1⟩-[N-acetyl-naphthylamin-(2)] $C_{18}H_{14}ON_3Cl$, Formel II. Rote Krystalle (aus Essigester). F: 174° (NORMAN, *Soc.* 101, 1917).

[2.4.6-Trichlor-benzol]-⟨1 azo 1⟩-[N-acetyl-naphthylamin-(2)] $C_{18}H_{12}ON_3Cl_3$, Formel III. Rötlichgelbe Nadeln (aus Essigester). F: 169° (NORMAN, *Soc.* 115, 678).



[4-Brom-benzol]-⟨1 azo 1⟩-[N-acetyl-naphthylamin-(2)] $C_{18}H_{14}ON_3Br$, Formel IV. Rote Nadeln (aus Essigester). F: 176° (NORMAN, *Soc.* 101, 1918).

[2-Chlor-benzol]-⟨1 azo 1⟩-[N-benzoyl-naphthylamin-(2)] $C_{23}H_{16}ON_3Cl$, Formel V. Orangerote Nadeln (aus Eisessig). F: 167° (NORMAN, *Soc.* 115, 675).

V. (Cl, NH·CO·C₆H₅, N:N) VI. (Cl, NH·CO·C₆H₅, N:N)

[4-Chlor-benzol]-⟨1 azo 1⟩-[N-benzoyl-naphthylamin-(2)] $C_{23}H_{16}ON_3Cl$, Formel VI. Rote Nadeln (aus Eisessig). F: 161° (NORMAN, *Soc.* 101, 1917). Schwer löslich in Alkohol.

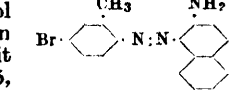
[4-Brom-benzol]-⟨1 azo 1⟩-[N-benzoyl-naphthylamin-(2)] $C_{23}H_{16}ON_3Br$, Formel VII. Orangefarbene Nadeln (aus Eisessig). F: 173° (NORMAN, *Soc.* 101, 1918). Leicht löslich in Eisessig und Benzol.

1-o-Toluolazo-naphthylamin-(2), Toluol-⟨2 azo 1⟩-naphthylamin-(2) $C_{17}H_{15}N_3$, Formel VIII (*S. 373*). *B.* Aus β-Naphthalindiazoniumchlorid und o-Toluidinhydrochlorid



in Wasser bei Gegenwart von Natriumacetat (NORMAN, *Soc.* 101, 1913, 1920). — Dunkelrote Nadeln (aus Alkohol). F: 122° (N.), 125—126° (O. FISCHER, *J. pr.* [2] 104, 113). Leicht löslich in Äther, Alkohol und Benzol, fast unlöslich in Wasser (F.; N.). — Bei der Reduktion mit Zinkstaub in Eisessig entstehen o-Toluidin und Naphthylendiamin-(1.2) (N.). — Löslich in konz. Schwefelsäure mit purpurroter Farbe (N.). — Verhalten im Organismus: SALANT, BENGIS, *J. biol. Chem.* 27, 403, 421.

[5-Brom-toluol]-⟨2 azo 1⟩-naphthylamin-(2) $C_{17}H_{14}N_3Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem 5-Brom-2-amino-toluol und β-Naphthylamin (NORMAN, *Soc.* 115, 676). Durch Erhitzen von 2-[4-Brom-2-methyl-benzoldiazoamino]-naphthalin (Syst. No. 2231) mit 5-Brom-2-amino-toluol und dessen Hydrochlorid auf 65° (N., *Soc.* 115, 677). — Rote Blättchen (aus Methanol). F: 152°.



[5-Nitro-toluol]-⟨2 azo 1⟩-naphthylamin-(2) $C_{17}H_{14}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus β-Naphthylamin und diazotiertem 5-Nitro-2-amino-toluol (NORMAN, *Soc.* 115, 678). — Dunkelbronzefarbene Nadeln (aus Toluol). F: 210°.

(CH₃, NH₂, O₂N, N:N)

1-o-Toluolazo-N-acetyl-naphthylamin-(2) $C_{19}H_{17}ON_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_{10}H_6 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. Rote Nadeln (aus Essigester oder Eisessig). F: 150—151° (O. FISCHER, *J. pr.* [2] 104, 113), 150° (NORMAN, *Soc.* 101, 1919). Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol (F.).

[5 - Brom - toluol] - ⟨2 azo 1⟩ - [N - acetyl - naphthylamin - (2)] $C_{19}H_{16}ON_3Br = CH_3 \cdot C_6H_3Br \cdot N:N \cdot C_{10}H_6 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. Orangerote Nadeln (aus Essigester). F: 189° (NORMAN, *Soc.* 115, 676).

[5-Nitro-toluol]-⟨2 azo 1⟩-[N-acetyl-naphthylamin-(2)] $C_{19}H_{16}O_3N_4 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot N:N \cdot C_{10}H_6 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. Rote Nadeln (aus Toluol). F: 240° (NORMAN, *Soc.* 115, 678).

1-o-Toluolazo-N-benzoyl-naphthylamin-(2) $C_{24}H_{19}ON_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_{10}H_6 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. Orangerote Nadeln (aus Eisessig). F: 124° (NORMAN, *Soc.* 101, 1920).

[5 - Brom - toluol] - ⟨2 azo 1⟩ - [N - benzoyl - naphthylamin - (2)] $C_{24}H_{18}ON_3Br = CH_3 \cdot C_6H_3Br \cdot N:N \cdot C_{10}H_6 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. Orangefarbene Nadeln (aus Essigester). F: 179° (NORMAN, *Soc.* 115, 677).

[5 - Nitro - toluol] - ⟨2 azo 1⟩ - [N - benzoyl - naphthylamin - (2)] $C_{24}H_{18}O_3N_4 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot N:N \cdot C_{10}H_6 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. Rote Nadeln (aus Toluol). F: 197° (NORMAN, *Soc.* 115, 678).

1 - m - Toluolazo - naphthylamin - (2), Toluol-⟨3 azo 1⟩-naphthylamin-(2) $C_{17}H_{15}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus m-Toluoldiazoniumchlorid und β-Naphthylamin (ELTER, *G.* 45 II, 316; NORMAN, *Soc.* 101, 1921). — Orangerote Nadeln (aus Alkohol). F: 102° (N.), 103—104° (CHARRIER, BERETTA, *G.* 53, 752). Löslich in Chloroform, ziemlich schwer löslich in Alkohol und Petroläther (E.). — Löslich in konz. Schwefelsäure mit purpurroter Farbe (N.).

1-m-Toluolazo-N-acetyl-naphthylamin-(2) $C_{19}H_{17}ON_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_{10}H_6 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. Rote Nadeln (aus Essigester oder Alkohol). Das aus Essigester gewonnene Präparat schmilzt bei raschem Erhitzen bei 126°, erstarrt wieder und schmilzt dann bei 146° (NORMAN, *Soc.* 101, 1921). Das aus Alkohol gewonnene Präparat schmilzt bei raschem Erhitzen gegen 140°. Beide Präparate schmelzen, langsam erhitzt, bei 146°. Bei langsamem Erhitzen tritt vor dem Schmelzen bei 126° Farbenwechsel auf.

1-m-Toluolazo-N-benzoyl-naphthylamin-(2) $C_{24}H_{19}ON_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_{10}H_6 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. Orangefarbene Nadeln (aus Eisessig). F: 157° (NORMAN, *Soc.* 101, 1921).

1-p-Toluolazo-naphthylamin-(2), Toluol-⟨4 azo 1⟩-naphthylamin-(2) $C_{17}H_{15}N_3$, s. nebenstehende Formel (*S. 374*). *B.* Beim Erwärmen von p.p'-Diazoaminotoluol (Syst. No. 2228) mit β-Naphthylamin und p-Toluidinhydrochlorid in p-Toluidin-Lösung auf 50° (NORMAN, *Soc.* 115, 679). Beim Erwärmen von 2-p-Toluoldiazoamino-naphthalin (Syst. No. 2231) mit p-Toluidin und dessen Hydrochlorid auf 60° (N., *Soc.* 101, 1919). — Orangerote Nadeln (aus Methanol). F: 112° (N.), 113° (CHARRIER, *G.* 40 II, 136). Schwer löslich in Ligroin, leicht in Äther, Chloroform, Aceton und Eisessig (CH.). — Liefert beim Erhitzen auf 300° p-Toluidin, Naphthylendiamin-(1.2) und 2-p-Tolyl-4.5-benzo-benztriazol (CH.). Die letztgenannte Verbindung entsteht auch bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig (MORGAN, MICKLETHWAIT, *Soc.* 103, 76). Die Nitrate (s. u.) liefern beim Erwärmen auf 55° p-Toluoldiazoniumnitrat und 1-Nitro-naphthylamin-(2) (CASALE, *G.* 45 II, 402). Bei kurzem Kochen mit Salicylaldehyd in Methanol entsteht 1-p-Toluolazo-N-salicylal-naphthylamin-(2) (s. u.), bei längerem Kochen in Eisessig 3-p-Toluidino-2-[2-oxy-phenyl]-4.5-benzo-benzimidazol (Syst. No. 3516); reagiert analog mit Benzaldehyd und Furfurol (O. FISCHER, *J. pr.* [2] 104, 106). — Löslich in konz. Schwefelsäure mit rotvioletter Farbe (CH.). — $C_{17}H_{15}N_3 + HNO_3$. Grüne Krystalle (CA.). — $C_{17}H_{15}N_3 + 2HNO_3$. Granatrote Prismen (CA.). Löslich in Äther. Ist in der Kälte an trockner Luft beständig. Geht bei gewöhnlicher Temperatur in das Mononitrat über. Über das Verhalten beim Erhitzen s. o.

[3 - Brom - toluol] - ⟨4 azo 1⟩ - naphthylamin - (2) $C_{17}H_{14}N_3Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem 3-Brom-4-amino-toluol und β-Naphthylamin (NORMAN, *Soc.* 115, 676). Durch Erwärmen von 2-[2-Brom-4-methyl-benzoldiazoamino]-naphthalin (Syst. No. 2231) mit 3-Brom-4-amino-toluol und dessen Hydrochlorid auf 60° (N.). — Dunkelrote Platten (aus Methanol). F: 172°.

[3 - Nitro - toluol] - ⟨4 azo 1⟩ - naphthylamin - (2) $C_{17}H_{14}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem 3-Nitro-4-amino-toluol und β-Naphthylamin (NORMAN, *Soc.* 115, 678). — Dunkelbronzefarbene Nadeln (aus Toluol). F: 224°.

1 - p - Toluolazo - N - salicylal - naphthylamin - (2) $C_{24}H_{19}ON_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1-p-Toluolazo-naphthylamin-(2) und Salicylaldehyd in siedendem Methanol bei Gegenwart von etwas Piperidin (O. FISCHER,

J. pr. [2] **104**, 106). — Dunkelrote Prismen (aus Benzol + Petroläther). F: 162°. — Spaltet in alkoh. Alkalilauge Salicylaldehyd ab. Geht beim Kochen mit Eisessig in 3-p-Toluidino-2-[2-oxy-phenyl]-4.5-benzo-benzimidazol (Syst. No. 3516) über.

1-p-Toluolazo-N-acetyl-naphthylamin-(2) $C_{19}H_{17}ON_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_{10}H_6\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. Orangefarbene Nadeln (aus Alkohol). F: 142° (NORMAN, *Soc.* **101**, 1919).

[3-Brom-toluol]-⟨4 azo 1⟩-[N-acetyl-naphthylamin-(2)] $C_{19}H_{16}ON_3Br = CH_3\cdot C_6H_3Br\cdot N:N\cdot C_{10}H_6\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 168° (NORMAN, *Soc.* **115**, 676).

[3-Nitro-toluol]-⟨4 azo 1⟩-[N-acetyl-naphthylamin-(2)] $C_{19}H_{16}O_3N_4 = CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot N:N\cdot C_{10}H_6\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. Rote Nadeln (aus Essigester). F: 200° (NORMAN, *Soc.* **115**, 678).

1-p-Toluolazo-N-benzoyl-naphthylamin-(2) $C_{24}H_{19}ON_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_{10}H_6\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. Orangefarbene Krystalle (aus Eisessig). F: 163° (NORMAN, *Soc.* **101**, 1919).

[3-Brom-toluol]-⟨4 azo 1⟩-[N-benzoyl-naphthylamin-(2)] $C_{24}H_{18}ON_3Br = CH_3\cdot C_6H_3Br\cdot N:N\cdot C_{10}H_6\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. Orangerote Nadeln (aus Essigester). F: 186° (NORMAN, *Soc.* **115**, 676).

[3-Nitro-toluol]-⟨4 azo 1⟩-[N-benzoyl-naphthylamin-(2)] $C_{24}H_{18}O_3N_4 = CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot N:N\cdot C_{10}H_6\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. Rote Nadeln (aus Essigester). F: 158° (NORMAN, *Soc.* **115**, 678).

m-Xylol-⟨4 azo 1⟩-naphthylamin-(2) $C_{18}H_{17}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem asymm. m-Xylidin und β-Naphthylamin (CHARRIER, FERRERI, *G.* **43** II, 223; ELTER, *G.* **45** II, 314; NORMAN, *Soc.* **115**, 674). Aus diazotiertem Naphthylamin-(2) und asymm. m-Xylidin (N., *Soc.* **115**, 675). — Orangerote Blättchen (aus Alkohol). F: 126° (E.; N.), 128° (CH., F.). Schwer löslich in kaltem Alkohol und Ligroin, leicht in Chloroform, Benzol und Äther (E.; CH., F.). — Beim Erhitzen auf 300° entstehen asymm. m-Xylidin, Naphthylendiamin-(1.2) und 2-[2.4-Dimethyl-phenyl]-4.5-benzo-benztriazol (Syst. No. 3811) (E.). Liefert beim Behandeln mit Zink und Essigsäure Naphthylendiamin-(1.2) und asymm. m-Xylidin (N.). Beim Behandeln mit Natriumnitrit in Eisessig und Kochen des Reaktionsprodukts mit alkoh. Kalilauge entsteht m-Xylol-⟨4azo1⟩-naphthol-(2) (S. 260) (N.). — Löslich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe (E.; CH., F.).

CH_3 NH_2
$CH_3\cdot$⟨ ⟩$\cdot N:N\cdot$⟨ ⟩

m-Xylol-⟨4 azo 1⟩-[N-acetyl-naphthylamin-(2)] $C_{20}H_{19}ON_3 = (CH_3)_2C_6H_3\cdot N:N\cdot C_{10}H_6\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. Orangerote Nadeln (aus Essigester). F: 142° (NORMAN, *Soc.* **115**, 674).

m-Xylol-⟨4 azo 1⟩-[N-benzoyl-naphthylamin-(2)] $C_{25}H_{21}ON_3 = (CH_3)_2C_6H_3\cdot N:N\cdot C_{10}H_6\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. Rote Nadeln (aus Essigester). F: 145° (NORMAN, *Soc.* **115**, 674).

p-Xylol-⟨2 azo 1⟩-naphthylamin-(2) $C_{18}H_{17}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem p-Xylidin und β-Naphthylamin (NORMAN, *Soc.* **115**, 677). — Orangerote Nadeln (aus Methanol). F: 119°.

CH_3 NH_2
⟨ ⟩$\cdot N:N\cdot$⟨ ⟩
CH_3

p-Xylol-⟨2 azo 1⟩-[N-acetyl-naphthylamin-(2)] $C_{20}H_{19}ON_3 = (CH_3)_2C_6H_3\cdot N:N\cdot C_{10}H_6\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. Dunkelrote Nadeln (aus Essigester). F: 167° (NORMAN, *Soc.* **115**, 677).

p-Xylol-⟨2 azo 1⟩-[N-benzoyl-naphthylamin-(2)] $C_{25}H_{21}ON_3 = (CH_3)_2C_6H_3\cdot N:N\cdot C_{10}H_6\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. Orangerote Nadeln (aus Essigester). F: 148° (NORMAN, *Soc.* **115**, 677).

1.2.4-Trimethyl-benzol-⟨5 azo 1⟩-naphthylamin-(2), Pseudocumol-⟨5 azo 1⟩-naphthylamin-(2) $C_{19}H_{19}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem Pseudocumidin und β-Naphthylamin in Alkohol (CHARRIER, FERRERI, *G.* **44** I, 129 Anm. 1). — Orangerote Nadeln (aus Alkohol). F: 161°.

CH_3 NH_2
$CH_3\cdot$⟨ ⟩$\cdot N:N\cdot$⟨ ⟩
CH_3

1-α-Naphthalinazo-naphthylamin-(2), Naphthalin-⟨1 azo 1⟩-naphthylamin-(2), 2-Amino-[1.1′-azonaphthalin] $C_{20}H_{15}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus α-Naphthalindiazoniumchlorid und β-Naphthylamin in Alkohol (ELTER, *G.* **45** II, 315). — Weinrote, grünglänzende Nadeln (aus Chloroform und Alkohol). F: 154°. Leicht löslich in Chloroform und Alkohol, schwer in Petroläther und Ligroin. — Liefert beim Erwärmen Naphthylendiamin-(1.2), α-Naphthylamin und 2-α-Naphthyl-4.5-benzo-benztriazol (Syst. No. 3811). — Löslich in konz. Schwefelsäure mit weinroter Farbe.

NH_2
⟨ ⟩$\cdot N:N\cdot$⟨ ⟩

[2-Chlor-naphthalin]-⟨1 azo 1⟩-naphthylamin-(2) $C_{20}H_{14}N_3Cl = C_{10}H_6Cl\cdot N:N\cdot C_{10}H_6\cdot NH_2$. *B.* Analog der vorhergehenden Verbindung (CHARRIER, FERRERI, *G.* **41** II, 727). — Granatrote Nadeln (aus Alkohol). F: 125°. Schwer löslich in Benzin, ziemlich schwer in Alkohol, leichter in Benzol, Chloroform und Aceton. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe.

1-β-Naphthalinazo-N-chloracetyl-naphthylamin-(2), 2-Chloracetamino-[1.2′-azonaphthalin] $C_{22}H_{16}ON_3Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Amino-[1.2′-azonaphthalin] und Chloracetylchlorid (JACOBS, HEIDELBERGER, *J. biol. Chem.* **21**, 119). — Orangefarbene Nadeln (aus Amylalkohol). F: 181,5° bis 182,5° (korr.; Zers.). Leicht löslich in Chloroform, schwer in Alkohol. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit dunkelvioletter Farbe.

[Naphthylamin-(2)]-⟨1 azo 2⟩-phenol-methyläther, Anisol-⟨2 azo 1⟩-naphthylamin-(2) $C_{17}H_{15}ON_3$, s. nebenstehende Formel (*S. 376*). F: 133—134° (CHARRIER, FERRERI, *G.* **43** II, 230). Schwer löslich in kaltem Alkohol und Petroläther, leicht in Chloroform und Äther (CH., F.). — Beim Erhitzen auf 300° entstehen o-Anisidin, Naphthylendiamin-(1.2), 2-[2-Oxy-phenyl]-4.5-benzo-benztriazol (Syst. No. 3811) und in geringer Menge dessen Methyläther (F., *G.* **44** I, 632). — Löslich in konz. Schwefelsäure mit rotvioletter Farbe (CH., F.).

[Naphthylamin-(2)]-⟨1 azo 2⟩-phenol-äthyläther, Phenetol-⟨2 azo 1⟩-naphthylamin-(2) $C_{18}H_{17}ON_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem o-Phenetidin und β-Naphthylamin in Alkohol (CHARRIER, FERRERI, *G.* **43** II, 234). — Rote Blättchen (aus Alkohol). F: 117°. Leicht löslich in Chloroform, Äther und Benzol, löslich in Alkohol, fast unlöslich in Ligroin. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit rotvioletter Farbe.

[Naphthylamin-(2)]-⟨1 azo 2⟩-[5-nitro-anisol] $C_{17}H_{14}O_3N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem 4-Nitro-2-methoxy-anilin und β-Naphthylamin in Alkohol (FERRERI, *G.* **44** I, 635). — Rote, goldglänzende Nadeln. F: 206°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, Benzol und Eisessig, mäßig löslich in der Wärme. — Gibt mit Chromsäure in Essigsäure 2-[4-Nitro-2-methoxy-phenyl]-4.5-benzo-benztriazol (Syst. No. 3811).

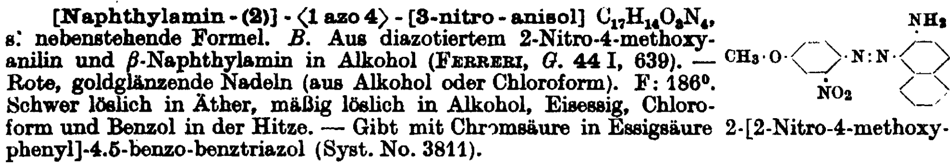
[Naphthylamin-(2)]-⟨1 azo 4⟩-phenol, Phenol-⟨4 azo 1⟩-naphthylamin-(2) $C_{16}H_{13}ON_3$, s. nebenstehende Formel (*S. 376*). Orangefarbene Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 181—182° (WOROSHZOW, Ж. **47**, 1725; *C.* **1916** II, 260; *A. ch.* [9] 7, 99). Absorptionsspektrum in alkoh. Salzsäure: GHOSH, WATSON, *Soc.* **111**, 821. — Gibt mit wäßrig-alkoholischer $NaHSO_3$-Lösung das Natriumsalz des sauren Schwefligsäureesters des 2.2-Dioxy-1-[4-oxy-phenylhydrazono]-1.2-dihydro-naphthalins (S. 190) (W.). Liefert mit Benzaldehyd in siedendem Alkohol bei Gegenwart von Eisessig 3-[4-Oxy-anilino]-2-phenyl-4.5-benzo-benzimidazol (Syst. No. 3490) (O. FISCHER, *J. pr.* [2] **107**, 27). — Leicht löslich in verd. Alkalien und in Pyridin mit rotgelber Farbe (F.). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit rotvioletter Farbe, die beim Verdünnen in Rot umschlägt (W.). — Hydrochlorid. Krystalle (aus alkoh. Salzsäure). F: 170° (GH., W., *Soc.* **111**, 824).

[Naphthylamin-(2)]-⟨1 azo 4⟩-phenol-methyläther, Anisol-⟨4 azo 1⟩-naphthylamin-(2) $C_{17}H_{15}ON_3 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_{10}H_6\cdot NH_2$. *B.* Beim Kuppeln von diazotiertem p-Anisidin mit β-Naphthylamin (CHARRIER, FERRERI, *G.* **43** II, 231). — Rote Blättchen (aus Alkohol). F: 127°. Leicht löslich in Chloroform, Äther und Benzol, schwer in Alkohol, sehr schwer in Ligroin. — Beim Erhitzen auf ca. 300° entstehen p-Anisidin, Naphthylendiamin-(1.2) und 2-[4-Methoxy-phenyl]-4.5-benzo-benztriazol (Syst. No. 3811) (F., *G.* **44** I, 637). — Löslich in konz. Schwefelsäure mit rotvioletter Farbe (CH., F.).

[Naphthylamin-(2)]-⟨1 azo 4⟩-phenol-äthyläther, Phenetol-⟨4 azo 1⟩-naphthylamin-(2) $C_{18}H_{17}ON_3 = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_{10}H_6\cdot NH_2$. *B.* Analog der vorhergehenden Verbindung (CHARRIER, FERRERI, *G.* **43** II, 235). — Orangegelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 133° bis 134°. Leicht löslich in Chloroform und Benzol, ziemlich schwer in Alkohol, fast unlöslich in Ligroin. — Liefert beim Erhitzen 2-[4-Äthoxy-phenyl]-4.5-benzo-benztriazol (Syst. No. 3811) (FERRERI, *G.* **44** I, 640). — Löslich in konz. Schwefelsäure mit rotvioletter Farbe (CH., F.).

[Naphthylamin-(2)]-⟨1 azo 4⟩-phenol-phenyläther, Diphenyläther-⟨4 azo 1⟩-naphthylamin-(2) $C_{22}H_{17}ON_3 = C_6H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_{10}H_6\cdot NH_2$. *B.* Durch Kuppeln von diazotiertem 4-Amino-diphenyläther mit β-Naphthylamin (MAILHE, *C. r.* **154**, 1241; *Bl.* [4] **11**, 1015). — Rotes Pulver. F: 115°. — Die alkoh. Lösung wird durch konz. Schwefelsäure carminrot gefärbt.

[Naphthylamin-(2)]-⟨1 azo 4⟩-[2-nitro-phenol] $C_{16}H_{12}O_3N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Nitro-4-diazo-phenol (S. 364) und β-Naphthylamin in Essigsäure (MORGAN, PORTER, *Soc.* **107**, 653). — Rote Nadeln (aus Benzol). F: 226°. — Löslich in Alkalien mit braunroter, in konz. Schwefelsäure mit tiefblauer Farbe.



[Naphthylamin-(2)]-⟨1 azo 4⟩-[3-nitro-anisol] $C_{17}H_{14}O_3N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem 2-Nitro-4-methoxy-anilin und β-Naphthylamin in Alkohol (FERRERI, *G.* **44** I, 639). — Rote, goldglänzende Nadeln (aus Alkohol oder Chloroform). F: 186°. Schwer löslich in Äther, mäßig löslich in Alkohol, Eisessig, Chloroform und Benzol in der Hitze. — Gibt mit Chromsäure in Essigsäure 2-[2-Nitro-4-methoxy-phenyl]-4.5-benzo-benztriazol (Syst. No. 3811).

[N-Acetyl-naphthylamin-(2)]-⟨1 azo 4⟩-phenol-acetat $C_{20}H_{17}O_3N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus [Naphthylamin-(2)]-⟨1azo4⟩-phenol und Acetylchlorid in Pyridin (O. FISCHER, *J. pr.* [2] **107**, 27). — Orangerote Nadeln (aus Alkohol). F: 184°.

[N-Benzoyl-naphthylamin-(2)]-⟨1 azo 4⟩-phenol-benzoat $C_{30}H_{21}O_3N_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_{10}H_6\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Analog der vorhergehenden Verbindung (O. FISCHER, *J. pr.* [2] **107**, 28). — Gelbrote Nadeln (aus Alkohol). F: 199°.

Benzoesäure-⟨2 azo 1⟩-naphthylamin-(2) $C_{17}H_{13}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotierter Anthranilsäure und β-Naphthylamin in Alkohol (WOROSHZOW, Ж. **47**, 1716; *A. ch.* [9] **7**, 86; O. FISCHER, *J. pr.* [2] **107**, 32). — Karmoisinrote Nadeln (aus Benzol). F: 182—183° (F.), 168,5—169° (W.). Löslich in Alkohol und Essigsäure; löst sich in warmem Alkali mit gelber Farbe (W.). — Gibt bei der Einw. von $NaHSO_3$-Lösung das Natriumsalz des sauren Schwefligsäureesters des 2.2-Dioxy-1-[2-carboxy-phenylhydrazono]-1.2-dihydro-naphthalins (S. 203) (W.). Kondensiert sich mit Acetaldehyd bezw. Benzaldehyd zu 3-[2-Carboxy-anilino]-2-methyl- bezw. 3-[2-Carboxy-anilino]-2-phenyl-4.5-benzo-benzimidazol (Syst. No. 3490) (F.). — Löslich in konz. Schwefelsäure mit dunkelblauer Farbe (W.).

Benzoesäure-⟨3 azo 1⟩-naphthylamin-(2) $C_{17}H_{13}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotierter 3-Amino-benzoesäure und β-Naphthylamin in Alkohol (WOROSHZOW, Ж. **47**, 1719; *A. ch.* [9] **7**, 91; O. FISCHER, *J. pr.* [2] **107**, 33). — Gelbrote Nadeln (aus 50%igem Alkohol). F: 220° (F.), 203,5—204,5° (W.). Löslich in Alkohol und Essigsäure; löslich in Alkalien (W.). — Reagiert mit $NaHSO_3$-Lösung (W.) und mit Aldehyden (F.) analog der vorhergehenden Verbindung. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe (W.).

Benzoesäure-⟨4 azo 1⟩-naphthylamin-(2) $C_{17}H_{13}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotierter 4-Amino-benzoesäure und β-Naphthylamin in Alkohol (WOROSHZOW, Ж. **47**, 1722; *A. ch.* [9] **7**, 95; O. FISCHER, *J. pr.* [2] **107**, 34). — Carminrote Nadeln (aus Benzol + Alkohol). F: 263—264° (F.), 243° (W.). Löslich in Säuren und Alkalien (F.). — Reagiert mit $NaHSO_3$-Lösung (W.) und mit Aldehyden (F.) analog der vorhergehenden Verbindung. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit violettblauer Farbe (W.).

Benzoesäure-⟨4 azo 1⟩-[N-acetyl-naphthylamin-(2)] $C_{19}H_{15}O_3N_3 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_{10}H_6\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. Braunrote Nadeln (aus Alkohol). F: 245° (O. FISCHER, *J. pr.* [2] **107**, 34).

[Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨2 azo 1⟩-naphthylamin-(2) $C_{16}H_{13}O_3N_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kuppeln von diazotierter Orthanilsäure mit β-Naphthylamin in salzsaurer Lösung (WOROSHZOW, Ж. **47**, 1704; *A. ch.* [9] **7**, 71). — Braune mikroskopische Nadeln (aus Anilin). Leicht löslich in Alkohol, schwer in heißem Wasser und Alkalien, unlöslich in Äther. — Gibt mit $NaHSO_3$-Lösung das Natriumsalz des sauren Schwefligsäureesters des 2.2-Dioxy-1-[2-sulfo-phenylhydrazono]-1.2-dihydro-naphthalins (S. 210).

[Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨3 azo 1⟩-naphthylamin-(2) $C_{16}H_{13}O_3N_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Analog der vorhergehenden Verbindung (WOROSHZOW, Ж. **47**, 1708; *A. ch.* [9] **7**, 76). — Orangefarben. Unlöslich in heißem Wasser. — Reagiert mit $NaHSO_3$-Lösung analog der vorhergehenden Verbindung. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe, die beim Verdünnen über Rot in Braun übergeht.

[Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 1⟩-naphthylamin-(2) $C_{16}H_{13}O_3N_3S$, s. nebenstehende Formel (*S. 378*). Reagiert mit $NaHSO_3$-Lösung analog der vorhergehenden Verbindung (WOROSHZOW, Ж. **47**, 1711; *A. ch.* [9] **7**, 80). — Löslich in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe. — $NaC_{16}H_{12}O_3N_3S$. Rote Prismen (W.).

[N.N - Diäthyl - anilin] - ⟨4 azo 1⟩ - naphthylamin - (2) $C_{20}H_{22}N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kuppeln von diazotiertem p-Amino-diäthylanilin mit β-Naphthylamin (JACOBS, HEIDELBERGER, *J. biol. Chem.* **21**, 130). — Braune Platten (aus Alkohol). F: 117—120°. Leicht löslich in Benzol und Chloroform.

$(C_2H_5)_2N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_{10}H_6\cdot NH_2$

Anilin - ⟨4 azo 1⟩ - [N - äthyl - naphthylamin - (2)] $C_{18}H_{18}N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von [4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 1⟩-[N-äthyl-naphthylamin-(2)] mit Natriumsulfid in alkoh. Lösung (AGFA, D. R. P. 293186; *C.* **1916** II, 293; *Frdl.* **13**, 572). — Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Schwer löslich in verd. Salzsäure mit gelbroter Farbe. — Überführung in einen braungelben Farbstoff durch Verschmelzen mit Schwefel: AGFA.

$H_2N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_{10}H_6\cdot NH\cdot C_2H_5$

Benzol-⟨1 azo 1⟩ - benzol - ⟨4 azo 1⟩ - [N - chlor-acetyl - naphthylamin - (2)] $C_{24}H_{18}ON_5Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Benzol-⟨1 azo 1⟩-benzol-⟨4 azo 1⟩ - naphthylamin - (2) und Chloracetylchlorid (JACOBS, HEIDELBERGER, *J. biol. Chem.* **21**, 119). — Ziegelrote Nädelchen (aus Toluol). F: 190° (korr.; Zers.). Sehr schwer löslich in Alkohol, löslich in Chloroform. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit rotbrauner Farbe.

$C_6H_5\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_{10}H_6\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2Cl$

Toluol - ⟨2 azo 5⟩ - toluol - ⟨2 azo 1⟩ - naphthylamin - (2) $C_{24}H_{21}N_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kuppeln von diazotiertem 5-o-Toluolazo-2-amino-toluol mit β-Naphthylamin in salzsaurer Lösung (JACOBS, HEIDELBERGER, *J. biol. Chem.* **21**, 120). — Violettbraune Blättchen (aus Toluol). F: 174—177°. Löslich in Toluol und Aceton mit tiefroter Farbe. Schwer löslich in konz. Salzsäure mit dunkelblauer Farbe, löslich in konz. Schwefelsäure mit dunkelblaugrüner Farbe.

$CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot N:N\cdot C_{10}H_6\cdot NH_2$

Toluol-⟨2 azo 5⟩-toluol-⟨2 azo 1⟩-[N-chloracetyl-naphthylamin-(2)] $C_{26}H_{22}ON_5Cl = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot N:N\cdot C_{10}H_6\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2Cl$. *B.* Aus der vorhergehenden Verbindung und Chloracetylchlorid in Toluol (JACOBS, HEIDELBERGER, *J. biol. Chem.* **21**, 120). — Dunkelbraunes krystallinisches Pulver (aus Amylalkohol). F: 122—126° (Zers.). Löslich in Chloroform, Aceton und Benzol mit rotbrauner Farbe. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit dunkelbrauner Farbe.

Toluol-⟨2 azo 1⟩-naphthalin-⟨4 azo 1⟩-naphthylamin-(2) $C_{27}H_{21}N_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kuppeln von diazotiertem 4-o-Toluolazo-naphthylamin-(1) mit β-Naphthylamin (JACOBS, HEIDELBERGER, *J. biol. Chem.* **21**, 121). — Schwarzbraunes mikrokrystallines Pulver (aus Amylalkohol). Sintert oberhalb 140° und schmilzt bei ca. 173—178°. Löslich in Chloroform, Benzol und Aceton mit purpurroter Farbe, schwer löslich in Äther und Alkohol. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe.

$CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_{10}H_6\cdot N:N\cdot C_{10}H_6\cdot NH_2$

2. Azoderivate der Monoamine $C_{11}H_{11}N$.

1. ***Azoderivat des 4-Amino-1-methyl-naphthalins*** $C_{11}H_{11}N = CH_3\cdot C_{10}H_6\cdot NH_2$.

[Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 3⟩-[4-amino-1-methyl-naphthalin], [Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 2⟩-[4-methyl-naphthylamin-(1)] $C_{17}H_{15}O_3N_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Methyl-naphthylamin-(1) und diazotierter Sulfanilsäure in verd. Schwefelsäure (LESSER, *A.* **402**, 26). — Tiefviolette Blättchen mit Oberflächenglanz. Fast unlöslich in Wasser und in den meisten organischen Lösungsmitteln. — Gibt bei der Reduktion mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure 3.4-Diamino-1-methyl-naphthalin und 3.7-Dimethyl-1.2; 5.6-dibenzo-phenazin (Syst. No. 3493). — $NaC_{17}H_{14}O_3N_3S$. Nadeln (aus verd. Alkohol).

$HO_3S\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_{10}H_5(NH_2)(CH_3)$

2. ***Azoderivat des 1-Amino-2-methyl-naphthalins*** $C_{11}H_{11}N = CH_3\cdot C_{10}H_6\cdot NH_2$.

[Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 4⟩-[2-methyl-naphthyl-amin-(1)] $C_{17}H_{15}O_3N_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Methyl-naphthylamin-(1) und diazotierter Sulfanilsäure in verd. Schwefelsäure (LESSER, *A.* **402**, 40). — Rote Nadeln. Unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe, in rauchender Schwefelsäure mit carminroter Farbe unter Bildung einer Sulfonsäure. — **Natriumsalz.** Gelbe Nadeln. — **Kaliumsalz.** Orangerote Nadeln. — **Kupfersalz.** Violette Nadeln. — **Silbersalz.** Braunrote Nadeln. — **Calciumsalz.** Orangerote Nadeln. — **Bariumsalz.** Rote Nadeln. — **Bleisalz.** Violette Nadeln.

$HO_3S\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_{10}H_5(CH_3)\cdot NH_2$

c) Azoderivate der Monoamine $C_nH_{2n-13}N$.

1. Azoderivate des 4-Amino-diphenyls $C_{12}H_{11}N = C_6H_5\cdot C_6H_4\cdot NH_2$.

[4 - Methylamino - diphenyl] - ⟨4′ azo 4⟩ - dimethylanilin $C_{21}H_{22}N_4$ = $CH_3\cdot NH\cdot$⬡—⬡$\cdot N:N\cdot$⬡$\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Durch Kochen von [4-Methylnitrosamino-diphenyl]-⟨4′azo4⟩-dimethylanilin mit alkoh. Salzsäure (Rassow, Berger, *J. pr.* [2] **84**, 277). — Nadeln (aus Aceton). F: 234°. — $C_{21}H_{22}N_4 + 2HCl$. Krystalle (aus alkoh. Salzsäure).

[4 - Methylnitrosamino - diphenyl] - ⟨4′ azo 4⟩ - dimethylanilin $C_{21}H_{21}ON_5 = CH_3\cdot N(NO)\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Durch Umsetzung von N-Methyl-benzidin mit 2 Mol Natriumnitrit in salzsaurer Lösung und längere Einw. einer Lösung von Dimethylanilin in Essigsäure auf die Diazoniumsalz-Lösung in der Kälte (Rassow, Berger, *J. pr.* [2] **84**, 275). — Goldschimmernde Blättchen (aus Aceton). Zersetzt sich bei 243°. Unlöslich in Alkohol. — Spaltet beim Kochen mit alkoh. Salzsäure die Nitrosogruppe ab.

2. Azoderivate des 4-Amino-3.3′-dimethyl-diphenyls $C_{14}H_{15}N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot C_6H_3(NH_2)\cdot CH_3$.

[4 - Methylamino - 3.3′ - dimethyl - diphenyl] - ⟨4′ azo 1⟩ - naphthol - (2) $C_{25}H_{23}ON_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Diazotieren von N-Methyl-o-tolidin mit 1 Mol Natriumnitrit in salzsaurer Lösung und Einw. von β-Naphthol in überschüssiger Natronlauge auf die Diazoniumsalz-Lösung (Rassow, Becker, *J. pr.* [2] **84**, 341). Durch Kochen von [4-Methylnitrosamino-3.3′-dimethyl-diphenyl]-⟨4′azo1⟩-naphthol-(2) mit alkoh. Salzsäure (R., B., *J. pr.* [2] **84**, 343). — Schwarzrote Krystalle (aus Alkohol). F: 90—92°. Zersetzt sich von 120° an. Löslich in konz. Säuren, unlöslich in Alkalien.

OH (Naphthalin)$\cdot N:N\cdot$⬡(CH₃)—⬡(CH₃)$\cdot NH\cdot CH_3$

[4 - Methylnitrosamino - 3.3′ - dimethyl - diphenyl] - ⟨4′ azo 1⟩ - naphthol - (2) $C_{25}H_{22}O_2N_4 = HO\cdot C_{10}H_6\cdot N:N\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot N(NO)\cdot CH_3$. *B.* Durch Diazotieren von N-Methyl-o-tolidin mit 2 Mol Natriumnitrit in verd. Salzsäure und Behandeln der Diazoniumsalz-Lösung mit β-Naphthol in überschüssiger Natronlauge (Rassow, Becker, *J. pr.* [2] **84**, 342). — Dunkelrote Krystalle (aus Alkohol). F: 173°. Unlöslich in konz. Salzsäure. — Spaltet beim Kochen mit alkoh. Salzsäure die Nitrosogruppe ab.

[4 - Methylamino - 3.3′ - dimethyl - diphenyl] - ⟨4′ azo 1⟩ - [naphthol - (2) - disulfonsäure-(3.6)] $C_{25}H_{23}O_7N_3S_2 = (HO_3S)_2C_{10}H_4(OH)\cdot N:N\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Das Dinatriumsalz entsteht beim Diazotieren von N-Methyl-o-tolidin mit 1 Mol Natriumnitrit und Behandeln der Diazoniumsalz-Lösung mit der berechneten Menge Naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.6) in überschüssiger Natronlauge (Rassow, Becker, *J. pr.* [2] **84**, 345). — Liefert bei längerer Einw. der berechneten Menge Benzoldiazoniumchlorid in schwach alkalischer Lösung Benzol-⟨1azo5⟩-[4-methylamino-3.3′-dimethyl-diphenyl]-⟨4′azo1⟩-[naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.6)]; mit diazotierter Sulfanilsäure erhält man unter gleichen Bedingungen einen tiefblauvioletten Farbstoff. — $Na_2C_{25}H_{21}O_7N_3S_2$. Blaßroter Niederschlag. Zersetzt sich oberhalb 200° allmählich. Löslich in Wasser; löslich in Säuren, unlöslich in Alkalien.

[4-Methylamino-3.3′-dimethyl-diphenyl] - ⟨4′ azo 4⟩ - dimethylanilin $C_{23}H_{26}N_4 = (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Durch Diazotieren von N-Methyl-o-tolidin mit 1 Mol Natriumnitrit in salzsaurer Lösung und Behandeln der Diazoniumsalz-Lösung mit Dimethylanilin (Rassow, Becker, *J. pr.* [2] **84**, 343). Durch längeres Kochen von [4-Methylnitrosamino-3.3′-dimethyl-diphenyl]-⟨4′azo4⟩-dimethylanilin mit alkoh. Salzsäure (R., B., *J. pr.* [2] **84**, 345). — Dunkelbraune Krystalle (aus Petroläther). Zersetzt sich von ca. 100° an. — Die Lösung in verd. Salzsäure gibt bei längerer Einw. der berechneten Menge Benzoldiazoniumchlorid Benzol-⟨1azo5⟩-[4-methylamino-3.3′-dimethyl-diphenyl]-⟨4′azo4⟩-dimethylanilin. — Hydrochlorid. Dunkelrotes Pulver.

[4 - Methylnitrosamino - 3.3′ - dimethyl - diphenyl] - ⟨4′ azo 4⟩ - dimethylanilin $C_{23}H_{25}ON_5 = (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot N(NO)\cdot CH_3$. *B.* Durch Diazotieren von N-Methyl-o-tolidin mit 2 Mol Natriumnitrit in salzsaurer Lösung und Behandeln des einen Tag lang in der Kälte aufbewahrten Reaktionsgemisches mit Dimethylanilin (Rassow, Becker, *J. pr.* [2] **84**, 344). — Rötlichgelbe trikline Prismen (aus Aceton). F: 160°. Zersetzt sich von ca. 180° an. Ziemlich leicht löslich in Äther, Alkohol, hochsiedendem Petroläther und Aceton, unlöslich in niedrigsiedendem Petroläther. Unlöslich in verd. Säuren und starken Alkalien. — Spaltet bei längerem Kochen mit alkoh. Salzsäure die Nitrosogruppe ab. — Löst sich in konz. Salzsäure und konz. Schwefelsäure leicht unter teilweiser Zersetzung mit violetter Farbe.

Benzol-⟨1 azo 5⟩-[4-methylamino-3.3'-dimethyl-diphenyl]-⟨4' azo 1⟩-[naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.6)] $C_{31}H_{27}O_7N_5S_2$ = $(HO_3S)_2C_{10}H_4(OH)\cdot N:N\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot C_6H_2(CH_3)(NH\cdot CH_3)\cdot N:N\cdot C_6H_5$. *B.* Durch längere Einw. der berechneten Menge Benzoldiazoniumchlorid auf [4-Methylamino-3.3'-dimethyl-diphenyl]-⟨4'azo1⟩-[naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.6)] in alkal. Lösung (RASSOW, BECKER, *J. pr.* [2] 84, 346). — $Na_2C_{31}H_{25}O_7N_5S_2$. Schwarzroter Niederschlag. Zersetzt sich von ca. 250° an. Löslich in Wasser. Löslich in Säuren, unlöslich in Alkalien.

Benzol-⟨1 azo 5⟩-[4-methylamino-3.3'-dimethyl-diphenyl]-⟨4' azo 4⟩-dimethylanilin $C_{29}H_{30}N_6$ = $(CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot C_6H_2(CH_3)(NH\cdot CH_3)\cdot N:N\cdot C_6H_5$. *B.* Durch längere Einw. der berechneten Menge Benzoldiazoniumchlorid auf [4-Methylamino-3.3'-dimethyl-diphenyl]-⟨4' azo 4⟩-dimethylanilin in verd. Salzsäure (RASSOW, BECKER, *J. pr.* [2] 84, 346). — Brauner Niederschlag (aus Alkohol + Petroläther). Zersetzt sich bei 180—190°. Sehr schwer löslich in Wasser, schwer in Petroläther, leichter in Äther und Alkohol. Löslich in konz. Säuren.

2. Azoderivate der Diamine.

a) Azoderivate der Diamine $C_nH_{2n-4}N_2$.

Azoderivate des 1.3-Diamino-benzols (m-Phenylendiamins) $C_6H_8N_2$ = $C_6H_4(NH_2)_2$.

4-Benzolazo-phenylendiamin-(1.3), 2.4-Diamino-azobenzol, Chrysoidin $C_{12}H_{12}N_4$, s. nebenstehende Formel (*S. 383*). Gibt beim Erhitzen mit p-Toluolsulfinsäure in Wasser auf dem Wasserbad ein diazotierbares, bei 252° schmelzendes Produkt [gelbe Nadeln] (KALLE & Co., D. R. P. 285501; *C.* 1915 II, 449; *Frdl.* 12, 312). Einw. von Tannin: SSANIN, *C.* 1911 I, 1899. — Löst sich in konzentrierter oder rauchender Schwefelsäure mit goldgelber Farbe; beim Verdünnen färbt sich die Lösung anfangs blaurot, bei weiterem Verdünnen orangegelb (KEHRMANN, *B.* 48, 1935). — Hydrochlorid. Brechungsindices der Krystalle: BOLLAND, *M.* 31, 419. Magnetische Suszeptibilität: PASCAL, *C. r.* 150, 1168; *Bl.* [4] 9, 870. Adsorption von Chrysoidin aus wäßr. Lösung an Fasertonerde, Bolus und Blutkohle: FREUNDLICH, POSER, *C.* 1915 I, 778. Löst sich in Trichloräthylen (GOWING-SCOPES, *The Analyst* 35, 240). Diffusion in Wasser und in Gelatine-Gel: HERZOG, POLOTZKY, *Ph. Ch.* 87, 452. Innere Reibung wäßriger und alkoh. Lösungen: FRANK, *C.* 1913 I, 1746. Zur Oberflächenspannung wäßr. Lösungen vgl. TSCHERNORUTZKY, *Bio. Z.* 46, 119. Absorptionsspektrum der Lösung in wäßrig-alkoholischer Salzsäure: GHOSH, WATSON, *Soc.* 111, 817. Lichtabsorption wäßr. Lösungen: FORESTI, *R. A. L.* [5] 23 II, 274. Nach dem Verfüttern von Chrysoidin an Hunde wird im Harn 1.2.4-Triaminobenzol ausgeschieden (SISLEY, PORCHER, *C. r.* 152, 1064). Physiologische Wirkung: TSCH., *Bio. Z.* 46, 119; SELLEI, *Bio. Z.* 49, 467; vgl. a. H. FÜHNER in A. HEFFTER, Handbuch der experimentellen Pharmakologie Bd. I [Berlin 1923], S. 1223. Verwendung zur Vitalfärbung: SKRAUP, *B.* 49, 2142; zum Fixieren von Fetten in Gewebeschnitten: MARTINOTTI, *H.* 91, 425. Gibt mit Quecksilberchlorid einen rötlichbraunen, in Essigsäure löslichen Niederschlag (SE., *Bio. Z.* 49, 467). — Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol $C_{12}H_{12}N_4 + C_6H_3O_6N_3$. Schwarze, metallischglänzende Prismen (aus Alkohol oder Chloroform). F: 144° (korr.) (SUDBOROUGH, BEARD, *Soc.* 97, 787).

NH_2
$C_6H_5\cdot N:N\cdot C_6H_3\cdot NH_2$

4-Benzolazo-N¹.N¹-dimethyl-N³-chloracetyl-phenylendiamin-(1.3), 4-Dimethylamino-2-chloracetamino-azobenzol $C_{16}H_{17}ON_4Cl$ = $C_6H_5\cdot N:N\cdot C_6H_3[N(CH_3)_2]\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2Cl$. *B.* Durch Einw. von N.N-Dimethyl-N'-chloracetyl-m-phenylendiamin in verd. Salzsäure auf diazotiertes Anilin (JACOBS, HEIDELBERGER, *J. biol. Chem.* 21, 128). — Rotviolette Tafeln (aus absol. Alkohol). F: 109,5—110° (korr.). Leicht löslich in Chloroform und Benzol. — Schwer löslich in kalter verdünnter Salzsäure; die Lösung färbt Seide orange. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist hellorangefarben.

[4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-[N¹.N¹-dimethyl-N³-chloracetyl-phenylendiamin-(1.3)], 4'-Nitro-4-dimethylamino-2-chloracetamino-azobenzol $C_{16}H_{16}O_3N_5Cl$ = $O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_3[N(CH_3)_2]\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2Cl$. *B.* Durch Einw. von N.N-Dimethyl-N'-chloracetyl-m-phenylendiamin auf diazotiertes 4-Nitro-anilin (JACOBS, HEIDELBERGER, *J. biol. Chem.* 21, 129). — Dunkelviolettbraune Krystalle (aus Chloroform), dunkle, metallisch grünglänzende Krystalle (aus Nitrobenzol). F: 220° (bei raschem Erhitzen). Schwer löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln außer heißem Nitrobenzol. — Gibt mit Schwefelsäure eine hellrote Färbung. Schwer löslich in verd. Salzsäure mit bräunlichvioletter Farbe.

[Naphthol-(1)-sulfonsäure-(3)]-⟨6 azo 4⟩-phenylen-diamin-(1.3) $C_{16}H_{14}O_4N_4S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus m-Phenylendiamin und diazotierter 6-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) (Höchster Farbw., D. R. P. 246288; *C.* **1912** I, 1871; *Frdl.* **10**, 973). — Verwendung zum Färben von Baumwolle: H. F.

b) Azoderivate der Diamine $C_nH_{2n-10}N_2$.

4-Benzolazo-N²-benzolsulfonyl-naphthylendiamin-(1.2) $C_{22}H_{18}O_2N_4S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus N²-Benzolsulfonyl-naphthylendiamin-(1.2) und Benzoldiazoniumchlorid (MORGAN, MICKLETHWAIT, *Soc.* **101**, 149). — Orangefarbene Nadeln (aus Eisessig). F: 209—210°. — Einw. von salpetriger Säure: MO., MI.

c) Azoderivate der Diamine $C_nH_{2n-20}N_2$.

Phenol-⟨4 azo 3″⟩-[4.4′-bis-dimethylamino-triphenylmethan] $C_{29}H_{30}ON_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem 3-Amino-4′.4″-bis-dimethylamino-triphenylmethan und Phenol in verd. Natronlauge (REITZENSTEIN, BÖNITSCH, *J. pr.* [2] **86**, 80). — $NaC_{29}H_{29}ON_4$. Orangegelbes Pulver. F: 124° (Zers.). Löst sich in Äther und Aceton mit gelber, in Benzol, Chloroform und Alkohol mit rotbrauner, in Essigester mit grünlichgelber Farbe. — Gibt bei der Oxydation mit Chloranil in alkoholisch-essigsaurer Lösung einen grünen Farbstoff.

3. Azoderivate der Tetraamine.

α.ζ-Bis-[5-benzolazo-2.4-diamino-phenyl]-hexan $C_{30}H_{34}N_8$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Behandeln von α.ζ-Bis-[2.4-diamino-phenyl]-hexan mit 2 Mol Benzoldiazoniumchlorid (v. BRAUN, KOSCIELSKI, *B.* **46**, 1527). — Gelbes Krystallpulver (aus verd. Alkohol). F: 148—150°.

P. Azoderivate der Oxy-amine, Oxy-amino-azo-Verbindungen.

1. Derivate der Monooxy-Verbindungen.

1. Derivate des Phenols $C_6H_6O = C_6H_5 \cdot OH$.

6-Benzolazo-3-amino-phenol-äthyläther, 6-Benzolazo-3-amino-phenetol, 4-Amino-2-äthoxy-azobenzol $C_{14}H_{15}ON_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Einw. von Benzoldiazoniumchlorid auf eine Lösung von m-Phenetidin-hydrochlorid in Gegenwart von Natriumacetat unter Kühlung (REVERDIN, RILLIET, VERNET, *Bl.* [4] **23**, 382; *C.* **1919** I, 85). — Orangefarbene Spieße (aus Alkohol). F: 84—85°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Ligroin. — Reduktion mit $Na_2S_2O_4$ in alkal. Lösung auf dem Wasserbad: RE., RI., V. — Verwendung zur Herstellung von Farbstoffen: RE., RI., V. — **Hydrochlorid.** Ziegelrote Krystalle (aus verd. Alkohol oder Alkohol + Äther). F: 152—153°. Löslich in siedendem Wasser und in Alkohol, fast unlöslich in anderen organischen Lösungsmitteln.

[4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 6⟩-[3-amino-phenetol], 4′-Nitro-4-amino-2-äthoxy-azobenzol $C_{14}H_{14}O_3N_4 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_3(O \cdot C_2H_5) \cdot NH_2$. *B.* Aus diazotiertem p-Nitranilin und m-Phenetidin in schwach essigsaurer Lösung (REVERDIN, RILLIET, VERNET, *Bl.* [4] **23**, 386; *C.* **1919** I, 86). — Brauner Niederschlag.

6(?)-Benzolazo-3-chloracetamino-phenol, 4(?)-Chloracetamino-2(?)-oxy-azobenzol $C_{14}H_{12}O_2N_3Cl = C_6H_5\cdot N:N\cdot C_6H_3(OH)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2Cl$. *B.* Durch Einw. von diazotiertem Anilin auf 3-Chloracetamino-phenol in verd. Natronlauge unter Kühlung (JACOBS, HEIDELBERGER, *J. biol. Chem.* **21**, 133). — Goldgelbe Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 200° (korr.; Zers.). — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit orangebrauner Farbe. Die Lösung in verd. Natronlauge ist gelb und färbt Seide blaßgelb. — Verbindung mit Hexamethylentetramin $C_{14}H_{12}O_2N_3Cl + C_6H_{12}N_4$. Gelb. Zersetzt sich bei 202—230°. Unlöslich in Wasser. Leicht löslich in verd. Natronlauge zu einer orangefarbenen Lösung, die Seide blaßgelb färbt.

6-Benzolazo-3-acetamino-phenetol, 4-Acetamino-2-äthoxy-azobenzol $C_{16}H_{17}O_2N_3 = C_6H_5\cdot N:N\cdot C_6H_3(O\cdot C_2H_5)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Acetylieren von 4-Amino-2-äthoxy-azobenzol (REVERDIN, RILLIET, VERNET, *Bl.* [4] **23**, 383; *C.* **1919 I**, 85). — Braunrote Prismen (aus verd. Alkohol). F: 135°.

6-Benzolazo-3-benzamino-phenetol, 4-Benzamino-2-äthoxy-azobenzol $C_{21}H_{19}O_2N_3 = C_6H_5\cdot N:N\cdot C_6H_3(O\cdot C_2H_5)\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-Amino-2-äthoxy-azobenzol und Benzoylchlorid in alkal. Lösung (REVERDIN, RILLIET, VERNET, *Bl.* [4] **23**, 383; *C.* **1919 I**, 85). — Orangefarbene Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 146°.

[Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨3 azo 6⟩-[3-amino-phenetol], 4-Amino-2-äthoxy-azobenzol-sulfonsäure-(3′) $C_{14}H_{15}O_4N_3S = HO_3S\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_3(O\cdot C_2H_5)\cdot NH_2$. *B.* Aus diazotierter 3-Amino-benzolsulfonsäure und m-Phenetidin-hydrochlorid in Gegenwart von Natriumacetat (REVERDIN, RILLIET, VERNET, *Bl.* [4] **23**, 385; *C.* **1919 I**, 86). — Braunrote Nadeln. F: 214—215°. Schwer löslich in siedendem Wasser und Aceton, unlöslich in Alkohol, Benzol und Ligroin. — Reduktion mit $Na_2S_2O_4$ in alkal. Lösung auf dem Wasserbad: RE., RI., V., *Bl.* [4] **23**, 383. Gibt eine beständige Diazoverbindung (braungelbe Krystalle).

2-Benzolazo-4-amino-phenol, 5-Amino-2-oxy-azobenzol $C_{12}H_{11}ON_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Verseifen von 5-Acetamino-2-oxy-azobenzol mit siedender wäßrig-alkoholischer Salzsäure oder besser mit siedender verdünnter Natronlauge (WOROSHZOW, Ж. **43**, 789; *J. pr.* [2] **84**, 531). — Rote Krystalle. F: 134—135°. Leicht löslich in Alkohol und anderen organischen Lösungsmitteln, schwer in Wasser. Löslich in verd. Salzsäure. Die alkalischen und sodaalkalischen Lösungen sind violettrot. — Färbt Seide aus essigsaurer Lösung rötlichbraun. — $C_{12}H_{11}ON_3 + HCl$. Goldgelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 204—205° (W.); zersetzt sich bei ca. 205° (HEWITT, RATCLIFFE, *Soc.* **101**, 1767). Löst sich in Alkalien mit tiefroter Farbe (H., R.). — $C_{12}H_{11}ON_3 + H_2SO_4$. Dunkelrote Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich beim Erhitzen (H., R.).

[Formel: $C_6H_5\cdot N:N\cdot C_6H_3(OH)(NH_2)$ — OH, ·N:N·, NH₂]

2-Benzolazo-4-acetamino-phenol, 5-Acetamino-2-oxy-azobenzol $C_{14}H_{13}O_2N_3 = C_6H_5\cdot N:N\cdot C_6H_3(OH)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Benzoldiazoniumchlorid auf 4-Acetamino-phenol in verd. Sodalösung (WOROSHZOW, Ж. **43**, 789; *J. pr.* [2] **84**, 531) oder in wäßrig-alkoholischer Natriumacetat-Lösung (HEWITT, RATCLIFFE, *Soc.* **101**, 1767). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). F: 226° (W.; H., R.). Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol und heißem Eisessig, schwer in Benzol und Äther, unlöslich in kaltem Wasser (W.). Löst sich in Natronlauge oder Sodalösung mit orangeroter Farbe (W.).

[2-Chlor-benzol]-⟨1 azo 2⟩-[4-acetamino-phenol], 2′-Chlor-5-acetamino-2-oxy-azobenzol $C_{14}H_{12}O_2N_3Cl = C_6H_4Cl\cdot N:N\cdot C_6H_3(OH)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von 2-Chlor-benzoldiazoniumchlorid auf 4-Acetamino-phenol in wäßrig-alkoholischer Natriumacetat-Lösung unter Kühlung (HEWITT, RATCLIFFE, *Soc.* **101**, 1768). — Rote Nadeln (aus Eisessig). F: 199—200°.

[3-Chlor-benzol]-⟨1 azo 2⟩-[4-acetamino-phenol], 3′-Chlor-5-acetamino-2-oxy-azobenzol $C_{14}H_{12}O_2N_3Cl = C_6H_4Cl\cdot N:N\cdot C_6H_3(OH)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (HEWITT, RATCLIFFE, *Soc.* **101**, 1768). — Orangebraune Nadeln (aus Alkohol). F: 206—207°.

[4-Chlor-benzol]-⟨1 azo 2⟩-[4-acetamino-phenol], 4′-Chlor-5-acetamino-2-oxy-azobenzol $C_{14}H_{12}O_2N_3Cl = C_6H_4Cl\cdot N:N\cdot C_6H_3(OH)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (HEWITT, RATCLIFFE, *Soc.* **101**, 1768). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 217—218°.

[2-Brom-benzol]-⟨1 azo 2⟩-[4-acetamino-phenol], 2′-Brom-5-acetamino-2-oxy-azobenzol $C_{14}H_{12}O_2N_3Br = C_6H_4Br\cdot N:N\cdot C_6H_3(OH)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von 4-Acetamino-phenol auf diazotiertes 2-Brom-anilin (HEWITT, RATCLIFFE, *Soc.* **101**, 1768). — Gelbe Prismen (aus Eisessig). F: 206—208,5° (Zers.).

[3-Brom-benzol]-⟨1 azo 2⟩-[4-acetamino-phenol], 3′-Brom-5-acetamino-2-oxy-azobenzol $C_{14}H_{12}O_2N_3Br = C_6H_4Br\cdot N:N\cdot C_6H_3(OH)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (HEWITT, RATCLIFFE, *Soc.* **101**, 1768). — Rotbraune Nadeln (aus Eisessig). F: 217—218°.

[4-Brom-benzol]-⟨1 azo 2⟩-[4-acetamino-phenol], 4′-Brom-5-acetamino-2-oxy-azobenzol $C_{14}H_{12}O_2N_3Br = C_6H_4Br\cdot N{:}N\cdot C_6H_3(OH)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (HEWITT, RATCLIFFE, *Soc.* **101**, 1768). — Braune Tafeln (aus Eisessig). F: 222—223°.

[2-Nitro-benzol]-⟨1 azo 2⟩-[4-acetamino-phenol], 2′-Nitro-5-acetamino-2-oxy-azobenzol $C_{14}H_{12}O_4N_4 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N{:}N\cdot C_6H_3(OH)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus diazotiertem 2-Nitro-anilin und 4-Acetamino-phenol (HEWITT, RATCLIFFE, *Soc.* **101**, 1768). — Dunkelrote Krystalle (aus Eisessig). F: 216—217°. Löslich in Alkohol, schwer löslich in Aceton, Benzol und Chloroform.

[3-Nitro-benzol]-⟨1 azo 2⟩-[4-acetamino-phenol], 3′-Nitro-5-acetamino-2-oxy-azobenzol $C_{14}H_{12}O_4N_4 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N{:}N\cdot C_6H_3(OH)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (HEWITT, RATCLIFFE, *Soc.* **101**, 1769). — Rotbraune Nadeln (aus Eisessig). F: 231—233°.

[4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 2⟩-[4-acetamino-phenol], 4′-Nitro-5-acetamino-2-oxy-azobenzol $C_{14}H_{12}O_4N_4 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N{:}N\cdot C_6H_3(OH)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$ *(S. 402)*. Rote Nadeln (aus Nitrobenzol). F: 235° (HEWITT, RATCLIFFE, *Soc.* **101**, 1769). Löst sich in Alkalien mit violetter Farbe.

2-Benzolazo-4-acetamino-phenol-acetat, 5-Acetamino-2-acetoxy-azobenzol $C_{16}H_{15}O_3N_3 = C_6H_5\cdot N{:}N\cdot C_6H_3(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von 5-Acetamino-2-oxy-azobenzol mit Acetanhydrid unter Zusatz einiger Tropfen konz. Schwefelsäure (HEWITT, RATCLIFFE, *Soc.* **101**, 1767). — Orangegelbe Krystalle (aus Eisessig). F: 196—198°.

2-Benzolazo-4-benzamino-phenol, 5-Benzamino-2-oxy-azobenzol $C_{19}H_{15}O_2N_3 = C_6H_5\cdot N{:}N\cdot C_6H_3(OH)\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzoldiazoniumchlorid und 4-Benzamino-phenol in wäßrig-alkoholischer Natriumacetat-Lösung (HEWITT, RATCLIFFE, *Soc.* **101**, 1769). — Braune Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). F: 201°.

[4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 2⟩-[4-benzamino-phenol], 4′-Nitro-5-benzamino-2-oxy-azobenzol $C_{19}H_{14}O_4N_4 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N{:}N\cdot C_6H_3(OH)\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (HEWITT, RATCLIFFE, *Soc.* **101**, 1770). — Dunkle Nadeln (aus Eisessig). F: 267—268°. Löst sich in Alkalien mit violetter Farbe.

OH OH
·N:N·
N(CH₃)₃·OH

Trimethyl-{3-[2-oxy-naphthalin-(1)-azo]-4-oxy-phenyl}-ammoniumhydroxyd $C_{19}H_{21}O_3N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 6-Jod-2-nitro-benzochinon-(1.4)-trimethylimid-(4) (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 188) mit Zinn und Salzsäure, Diazotieren des erhaltenen Amins und Einw. einer alkal. β-Naphthol-Lösung auf die Diazoniumsalz-Lösung (MELDOLA, HOLLELY, *Soc.* **105**, 1474). — Violette Nadeln. Leicht löslich in Alkohol mit violetter, in siedendem Wasser mit violettroter Farbe. Gibt bei 120° 1 Mol Wasser ab unter Bildung von [Naphthol-(2)]-⟨1 azo 2⟩-[benzochinon-(1.4)-trimethylimid-(4)] (s. u.). — Chlorid $C_{19}H_{20}O_2N_3\cdot Cl$. Rote Nadeln. — Nitrat $C_{19}H_{20}O_2N_3\cdot NO_3$. Scharlachrote Nadeln. Fast unlöslich in kalter verdünnter Salpetersäure.

[Naphthol-(2)]-⟨1 azo 2⟩-[benzochinon-(1.4)-trimethylimid-(4)] $C_{19}H_{19}O_2N_3 = HO\cdot C_{10}H_6\cdot N{:}N\cdot C_6H_3({:}O){:}N(CH_3)_3$ bezw. desmotrope Formen. *B.* s. o. Violette Nadeln. F: 157—162° (Zers.) (M., H.).

Trimethyl-{3-[2-oxy-naphthalin-(1)-azo]-5-nitro-4-oxy-phenyl}-ammoniumhydroxyd $C_{19}H_{20}O_5N_4 = HO\cdot C_{10}H_6\cdot N{:}N\cdot C_6H_2(NO_2)(OH)\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$. *B.* Durch Kochen von 2.6-Dinitro-benzochinon-(1.4)-trimethylimid-(4) (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 191) mit verd. Ammoniak und Ammoniumsulfid, Diazotieren des erhaltenen Amins und Behandeln der Diazo-Verbindung mit β-Naphthol in alkal. Lösung (MELDOLA, HOLLELY, *Soc.* **103**, 189). — Bronzefarbene Nadeln (aus Essigsäure). Gibt bei 100° mehr als 1 Mol Wasser ab. Schmilzt oberhalb 300° (Zers.). Sehr schwer löslich in siedendem Alkohol mit violetter Farbe. — Löst sich in alkoh. Natronlauge mit violetter Farbe, die Lösung wird auf Zusatz von Salzsäure rot. Die violette Lösung in konz. Schwefelsäure färbt sich beim Verdünnen rot. Löst sich in heißem Anilin mit blauvioletter Farbe. — Chlorid $C_{19}H_{19}O_4N_4\cdot Cl$. Ziegelrote Nadeln (aus Eisessig + Salzsäure).

O·C₂H₅ O·C₂H₅
·N:N·
NH₂ NH₂

6.6′-Diamino-3.3′-diäthoxy-azobenzol, Azophenetidin $C_{16}H_{20}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kochen von 6.6′-Bis-lactylamino-3.3′-diäthoxy-azobenzol mit alkoh. Kalilauge (ELBS, *J. pr.* [2] **83**, 19). — Braune Nadeln. F: 143°.

6.6′-Bis-acetamino-3.3′-diäthoxy-azobenzol, Azophenacetin $C_{20}H_{24}O_4N_4 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(O\cdot C_2H_5)\cdot N{:}N\cdot C_6H_3(O\cdot C_2H_5)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von 6.6′-Diamino-3.3′-diäthoxy-azobenzol mit Acetanhydrid (ELBS, *J. pr.* [2] **83**, 19). — Blaßrotgelbe Nadeln. F: 306°.

6.6'-Bis-lactylamino-3.3'-diäthoxy-azobenzol, Azolactophenin $C_{22}H_{28}O_6N_4$ = $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(O \cdot C_2H_5) \cdot N:N \cdot C_6H_3(O \cdot C_2H_5) \cdot NH \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot CH_3$. *B.* Durch elektrolytische Reduktion von 3-Nitro-4-lactylamino-phenetol in wäßrig-alkoholischer essigsaurer Natriumacetat-Lösung bei Siedetemperatur (ELBS, *J. pr.* [2] **83**, 19). — Gelbrote Nadeln (aus Nitrobenzol). F: 269°. — Liefert beim Kochen mit alkoh. Kalilauge 6.6'-Diamino-3.3'-diäthoxy-azobenzol.

3-Benzolazo-2.6-dinitro-4-acetamino-phenol, 2.4-Dinitro-6-acetamino-3-oxy-azobenzol $C_{14}H_{11}O_6N_5$, s. nebenstehende Formel *(S. 402)*. *B.* {Beim Erhitzen von 2.3.6-Trinitro-4-acetamino-phenol ... (MELDOLA, *Soc.* **89**, 1943}; vgl. M., KUNTZEN, *Soc.* **99**, 40). — Rubinrote Prismen (aus Eisessig), rote Nadeln (aus Pentachloräthan). Zersetzt sich entgegen der früheren Angabe (M., *Soc.* **89**, 1943) bei 248°. Sehr schwer löslich in siedendem Alkohol, löslich in Pentachloräthan mit roter Farbe. — Gibt bei längerer Einw. von Acetanhydrid und konz. Schwefelsäure das O-Acetylderivat (s. u.). — Scheidet sich aus der orangefarbenen Lösung in konz. Schwefelsäure beim Verdünnen unverändert wieder ab. — Das Natriumsalz ist tiefviolett und löst sich in heißem Wasser mit dunkelroter Farbe.

[4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 3⟩-[2.6-dinitro-4-acetamino-phenol], 2.4.4'-Trinitro-6-acetamino-3-oxy-azobenzol $C_{14}H_{10}O_8N_6$ = $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H(OH)(NO_2)_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Erwärmen von 2.3.6-Trinitro-4-acetamino-phenol mit etwas mehr als 1 Mol 4-Nitro-phenylhydrazin in Alkohol (MELDOLA, KUNTZEN, *Soc.* **99**, 42). — Dunkelbraune Prismen (aus Eisessig). F: 244—245° (Zers.). Die Lösung in Eisessig ist tieforangefarben. — Bei Einw. von Acetanhydrid in Gegenwart von konz. Schwefelsäure bei Zimmertemperatur erhält man nach 5 Tagen das O-Acetylderivat (s. u.), nach 9 Tagen 2.4.4'-Trinitro-6-diacetylamino-3-acetoxy-azobenzol.

3-Benzolazo-2.6-dinitro-4-acetamino-phenol-acetat, 2.4-Dinitro-6-acetamino-3-acetoxy-azobenzol $C_{16}H_{13}O_7N_5$ = $C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_6H(NO_2)_2(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch längere Einw. von Acetanhydrid und konz. Schwefelsäure auf 2.4-Dinitro-6-acetamino-3-oxy-azobenzol (MELDOLA, KUNTZEN, *Soc.* **99**, 42). — Ockerfarbenes Krystallpulver. F: ca. 203° (Zers.). — Gibt beim Kochen in Eisessig ockerfarbene Nadeln, die sich bei 284—285° zersetzen, und andere Produkte.

[4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 3⟩-[2.6-dinitro-4-acetamino-phenol-acetat], 2.4.4'-Trinitro-6-acetamino-3-acetoxy-azobenzol $C_{16}H_{12}O_9N_6$ = $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H(NO_2)_2(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch 5-tägige Einw. von Acetanhydrid auf 2.4.4'-Trinitro-6-acetamino-3-oxy-azobenzol in Gegenwart von konz. Schwefelsäure bei Zimmertemperatur (MELDOLA, KUNTZEN, *Soc.* **99**, 42). — Ockerfarbenes Krystallpulver. Zersetzt sich bei 160—168°. — Einw. von siedendem Eisessig: M., K.

[4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 3⟩-[2.6-dinitro-4-diacetylamino-phenol-acetat], 2.4.4'-Trinitro-6-diacetylamino-3-acetoxy-azobenzol $C_{18}H_{14}O_{10}N_6$ = $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H(NO_2)_2(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot N(CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Durch 9-tägige Einw. von Acetanhydrid auf 2.4.4'-Trinitro-6-acetamino-3-oxy-azobenzol in Gegenwart von konz. Schwefelsäure bei Zimmertemperatur (MELDOLA, KUNTZEN, *Soc.* **99**, 42). — Ockerfarbenes Krystallpulver. Zersetzt sich bei 162° bis 164°. — Einw. von siedendem Eisessig: M., K.

[4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 5⟩-[2.4-diamino-anisol], 4'-Nitro-4.6-diamino-3-methoxy-azobenzol $C_{13}H_{13}O_3N_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Einw. von 4-Nitro-benzoldiazoniumchlorid auf 4.6-Diamino-3-methoxy-phenylarsonsäure in Essigsäure oder Natriumacetat-Lösung (BENDA, *B.* **47**, 1007). Aus diazotiertem 4-Nitro-anilin und 2.4-Diamino-anisol (B.). — Zinnoberroter Niederschlag. Unlöslich in Alkalilauge und Sodalösung. — Liefert beim Behandeln mit Alkalilauge violette Flocken.

Trimethyl-{3.5-bis-[2-oxy-naphthalin-(1)-azo]-4-oxy-phenyl}-ammoniumhydroxyd $C_{29}H_{27}O_4N_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduzieren von 2.6-Dinitro-benzochinon-(1.4)-trimethylimid-(4) (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 191) mit Zinn und Salzsäure, Diazotieren des erhaltenen Diamins und Behandeln der Diazoniumsalz-Lösung mit einer alkal. β-Naphthol-Lösung (MELDOLA, HOLLELY, *Soc.* **105**, 1476). — Dunkelbronzefarbene Nadeln. F: 237—239°. Gibt bei 110—115° ca. 1 Mol Wasser unter teilweiser Zersetzung ab. — Löst sich in konz. Schwefelsäure und in alkoh. Natronlauge mit indigoblauer Farbe. Die Lösung in konz. Schwefelsäure färbt sich beim Verdünnen rot. — Chlorid $C_{29}H_{26}O_3N_5 \cdot Cl$. Ziegelrotes Krystallpulver. — Acetat $C_{29}H_{26}O_3N_5 \cdot C_2H_3O_2 + H_2O$. Bronzefarbene Nadeln (aus Eisessig). F: 248—250° (Zers.).

2. Derivat des 4-Oxy-toluols (p-Kresols) $C_7H_8O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot OH$.

Anilin-⟨4 azo 6⟩-[3-amino-4-methoxy-toluol], 4.4'-Diamino-5-methoxy-2-methyl-azobenzol $C_{14}H_{16}ON_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kuppeln von diazotiertem 4-Nitro-anilin mit 3-Amino-4-methoxy-toluol und Reduzieren des Reaktionsprodukts (AGFA, D. R. P. 293659; *C.* 1916 II, 533; *Frdl.* 13, 522). — Verwendung zur Herstellung von Trisazofarbstoffen: AGFA.

2. Derivate der Dioxy-Verbindungen.

[4 - Amino - 3.3' - dimethoxy - diphenyl] - ⟨4' azo 4'⟩ - [4 - amino - 3.3' - dimethoxy-diphenyl], 2.2' - Dimethoxy - 4.4' - bis - [4 - amino - 3 - methoxy - phenyl] - azobenzol $C_{28}H_{28}O_4N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Oxydation von o-Dianisidin mit Bleidioxyd in Chloroform (MOIR, *C.* 1914 II, 327). Beim Behandeln der Salze des Chinhydrons des o-Dianisidins (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 331) mit Ammoniak (M.). — Dunkelrot. F: 220—240°. Ziemlich leicht löslich in Benzol und Chloroform. — Wird durch Zinnchlorür nur schwer zu o-Dianisidin reduziert.

Q. Azoderivate der Amino-sulfonsäuren.

1. Derivate der Monosulfonsäuren.

a) Derivate der Monosulfonsäuren $C_nH_{2n-6}O_3S$.

[Benzol - sulfonsäure - (1)] - ⟨4 azo 4⟩ - [anilin - sulfonsäure - (2)], 4 - Amino - azobenzol - disulfonsäure - (3.4') $C_{12}H_{11}O_6N_3S_2$, s. nebenstehende Formel (*S. 408*). Überführung in gelbe Wollfarbstoffe: AGFA, D. R. P. 237545; *C.* 1911 II, 813; *Frdl.* 10, 795.

[5-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨2 azo 3⟩-[2.6-diamino-toluol-sulfonsäure-(4)], 4'-Nitro-2.4-diamino-3-methyl-azobenzol-disulfonsäure-(6.2') $C_{13}H_{13}O_8N_5S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2.6-Diamino-toluol-sulfonsäure-(4) und diazotierter 4-Nitro-anilin-sulfonsäure-(2) in Gegenwart von Natriumacetat (AGFA, D. R. P. 241677; *C.* 1912 I, 179; *Frdl.* 10, 821). — Liefert bei der Reduktion 2.3.6-Triamino-toluol-sulfonsäure-(4) (HEINEMANN, D. R. P. 261412; *C.* 1913 II, 192; *Frdl.* 11, 1126).

b) Derivate der Monosulfonsäuren $C_nH_{2n-12}O_3S$.

Derivate der Monosulfonsäuren $C_{10}H_8O_3S$.

1. ***Derivate der Naphthalin-sulfonsäure-(1)*** $C_{10}H_8O_3S = C_{10}H_7 \cdot SO_3H$.

Azoderivate der 4-Amino-naphthalin-sulfonsäure-(1) [Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(4)].

Naphthalin-1.5-bis-[⟨azo 2⟩-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(4)] $C_{30}H_{22}O_6N_6S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Diazotieren von Naphthylendiamin-(1.5) und Kuppeln der Diazoniumsalz-Lösung mit Naphthionsäure (BASF, D. R. P. 39954; *Frdl.* 1, 525; vgl. *Schultz, Tab.* 7. Aufl., No. 526). — Adsorption des Natriumsalzes an basische Gele: WEDEKIND, RHEINBOLDT, *B.* 52, 1020. — Natriumsalz (Naphthylenrot). Rote Krystalle (BASF). Färbt ungebeizte Baumwolle aus alkal. Bade rot (BASF).

Diphenyl - 4.4' - bis - [⟨azo 2⟩ - naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(4)], Diphenyl-bis-[azo-naphthionsäure], Kongoblau, Säure des Kongorots $C_{32}H_{24}O_6N_6S_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 410)*. Über die Zusammensetzung verschiedener Kongoblau-Präparate vgl. Bogojawlenski, Schaposchnikow, Ж. **44**, 1822, 1826; *C.* **1913** I, 1472; Sch., B., *C.* **1913** I, 812. Blaue Nadeln (durch Einleiten von Kohlendioxyd in eine wäßr. Lösung von Kongorot, anfangs bei Zimmertemperatur, später bei 60—70°) (B., Sch.; Sch., B.). Aus konz. Kongorot-Lösungen scheidet sich nach Biltz, v. Vegesack (*Ph. Ch.* **73**, 487 Anm.) beim Einleiten von Kohlendioxyd ein schwarzrotes Gel ab. Über das Auftreten einer roten Form vgl. Hantzsch, *B.* **48**, 158; vgl. dagegen jedoch Weiser, Radcliffe, *J. phys. Chem.* **32**, 1878. — Adsorption von Kongoblau an basische Gele: Bayliss, *C.* **1911** II, 1095; Wedekind, Rheinboldt, *B.* **47**, 2150; **52**, 1019; vgl. dazu Weiser, Radcliffe, *J. phys. Chem.* **32**, 1884. Adsorption des Dinatriumsalzes an Baumwolle, Kohle und Eisenhydroxyd-Gel: Biltz, Steiner, *C.* **1910** II, 1268; an Asbest und Sand: Vignon, *C. r.* **151**, 74; *Bl.* [4] **7**, 783; an Filtrierpapier: Alexander, *Am. Soc.* **39**, 85. — Kongoblau ist in Wasser kolloidal löslich (B., Sch.). Löslichkeit in Wasser bei Zimmertemperatur: B., Sch., Ж. **44**, 1824; *C.* **1913** I, 1472. Kongorot gibt mit Wasser eine echte Lösung (Bayliss, *C.* **1909** II, 711; B., Sch.). Die Lösung wird durch die Kohlensäure der Luft gebräunt (Biltz, v. Vegesack, *Ph. Ch.* **73**, 487 Anm.; B., Sch.). Die frisch ausgefällte Säure löst sich in Methanol und Alkohol schwer, etwas leichter in Aceton mit roter Farbe, die beim Verdünnen über Rotbraun in Violettblau übergeht; sie wird beim Aufbewahren schwerer löslich (Hantzsch, *B.* **48**, 162); es gelingt, optisch-leere Lösungen zu erhalten (H., *B.* **48**, 159). Verteilung von Kongorot zwischen Wasser und Isobutylalkohol: Reinders, *C.* **1913** II, 2180. Innere Reibung wäßriger und alkoholischer Lösungen von Kongorot: Frank, *C.* **1913** I, 1746. Kongorot diffundiert durch Pergamentmembranen nicht (Vignon, *C. r.* **150**, 620; *Bl.* [4] **7**, 293). Diffusion von Kongorot in Wasser: Herzog, Polotzky, *Ph. Ch.* **87**, 456; in Gelatine-Gel: Schulemann, *Bio. Z.* **80**, 62; H., P., *Ph. Ch.* **87**, 472. Osmotisches Verhalten wäßr. Kongorot-Lösungen, auch in Gegenwart von Elektrolyten: Biltz, v. Vegesack, *Ph. Ch.* **73**, 487; Donnan, Harris, *Soc.* **99**, 1554; Bayliss, *C.* **1911** II, 1766. Oberflächenspannung einer wäßr. Kongorot-Lösung bei verschiedenen Temperaturen: Lewis, *Ph. Ch.* **74**, 624. Farbstärke von Kongoblau-Lösungen: B., Sch., Ж. **44**, 1824. Absorptionsspektrum von Kongorot in alkoh. Natriumäthylatlösung, in wäßrig-alkoholischer Schwefelsäure, in verdünnter und konzentrierter Schwefelsäure: Hantzsch, *B.* **48**, 160, 165. Elektrische Leitfähigkeit von (Natriumchlorid enthaltenden) Lösungen des Kongoblaus: Bogojawlenski, Schaposchnikow, Ж. **44**, 1824; *C.* **1913** I, 1472; vgl. Pelet-Jolivet, Die Theorie des Färbeprozesses [Dresden 1910], S. 142. Leitfähigkeit von Kongorot im wäßr. Lösung: Pelet-Jolivet, S. 27; Biltz, v. Vegesack, *Ph. Ch.* **73**, 489; Bayliss, *C.* **1911** II, 1766; Bogojawlenski, Schaposchnikow, Ж. **44**, 1817; *C.* **1913** I, 1472; Donnan, Harris, *Soc.* **99**, 1566; in wäßr. Natriumchlorid-Lösung bei 18° und bei 30°: B., Sch. Kataphorese von Kongoblau: B., Sch. Membranpotentiale von Kongorot-Lösungen: Bayliss, *C.* **1911** II, 1766. Farbumschlag von Kongorot erfolgt zwischen $p_H = 3{,}0$ und $p_H = 5{,}2$ (I. M. Kolthoff, Säure-Basen-Indicatoren [Berlin 1932], S. 155). Verwendung von Kongorot als Indicator in Gegenwart von Neutralsalzen: Michaelis, Rona, *Bio. Z.* **23**, 63; Kolthoff, *C.* **1916** II, 277.

$Na_2C_{32}H_{22}O_6N_6S_2$. Rote Nadeln mit grünem Oberflächenglanz (aus verd. Alkohol) (Schaposchnikow, Bogojawlenski, *C.* **1913** I, 812; B., Sch., Ж. **44**, 1815; *C.* **1913** I, 1472). Zersetzt sich beim Aufbewahren an der Luft (B., Sch.; Sch., B.). 1 l Wasser von Zimmertemperatur löst 9 g, 1 l siedendes Wasser 139 g (Sch., B.; B., Sch.; vgl. a. Dehn, *Am. Soc.* **39**, 1400). Löslichkeit in Pyridin und wäßr. Pyridin: D. Weitere physikalische Eigenschaften s. o. bei Kongoblau.

[3.3'-Dimethyl-diphenyl]-4.4'-bis-[⟨azo 2⟩ - naphthylamin - (1) - sulfonsäure - (4)], Ditolyl - bis - [azo - naphthionsäure], Säure des Benzopurpurins 4 B $C_{34}H_{28}O_6N_6S_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 411)*. Über die Existenz einer braunvioletten und einer braunroten Ditolyl-bis-[azo-naphthionsäure] vgl. Hantzsch, *B.* **48**, 166. — Natriumsalz, Benzopurpurin 4 B. Adsorption an basische Gele: Wedekind, Rheinboldt, *B.* **52**, 1020; an Filtrierpapier: Alexander, *Am. Soc.* **39**, 85; an Baumwolle, Kohle und Eisenhydroxyd-Gel: Biltz, Steiner, *C.* **1910** II, 1268. Über die Viscosität von Lösungen von technischem Benzopurpurin in Wasser vgl. Biltz, v. Vegesack, *Ph. Ch.* **73**, 500. Diffusion in Gelatine-Gel: Schulemann, *Bio. Z.* **80**, 62; Herzog, Polotzky, *Ph. Ch.* **87**, 472. Osmotisches Verhalten wäßr. Benzopurpurin-Lösungen: Donnan, Harris, *Soc.* **99**, 1562; B., v. V., *Ph. Ch.* **73**, 496, 502. — Physiologische Wirkung: Sch., *Bio. Z.* **80**, 48.

Benzol - ⟨1 azo 2⟩ - phenetol - ⟨5 azo 2⟩ - [naphthyl-amin-(1)-sulfonsäure-(4)] $C_{24}H_{21}O_4N_5S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem 6-Benzolazo-3-amino-phenetol und Naphthionsäure in Gegenwart von Natriumacetat (REVERDIN, RILLIET, VERNET, *Bl.* [4] **23**, 384; *C.* **1919** I, 86). — Braunschwarzes Pulver. Färbt Seide rotbraun; die Färbung ist nicht lichtecht.

[3.3′- Dimethoxy - diphenyl] - 4.4′- bis - [⟨azo 2⟩ - naphthylamin - (1) - sulfonsäure - (4)], Säure des Benzopurpurins 10 B $C_{34}H_{28}O_8N_6S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kuppeln von diazotiertem o-Dianisidin mit Naphthionsäure in Sodalösung (BAYER & Co., D. R. P. 38802; *Frdl.* 1, 488; *Schultz, Tab.* 7. Aufl., No. 489). — Natriumsalz, Benzopurpurin 10 B. Dunkelblaues Pulver. Löslich in Natronlauge mit roter, in konz. Schwefelsäure mit indigoblauer Farbe (B. & Co.). Adsorption an basische Gele: WEDEKIND, RHEINBOLDT, *B.* **52**, 1020. Färbt ungebeizte Baumwolle aus alkal. Bade blaurot (B. & Co.).

Azoderivat der 5-Amino-naphthalin-sulfonsäure-(1) [Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(5)].

[3.3′- Dimethyl - diphenyl] - 4.4′- bis - [⟨azo 2⟩-naphthylamin-(1)-sulfonsäure - (5)], Säure des Benzopurpurins 6 B $C_{34}H_{28}O_6N_6S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem o-Tolidin und Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(5) (AGFA, D. R. P. 35615; *Frdl.* 1, 473; *Schultz, Tab.* 7. Aufl., No. 450). — Natriumsalz, Benzopurpurin 6 B. Diffusion in Gelatine-Gel: SCHULEMANN, *Bio. Z.* **80**, 62, 66. Färbt vital (SCH., *Bio. Z.* **80**, 21).

2. ***Derivat der Naphthalin-sulfonsäure-(2)*** $C_{10}H_8O_3S = C_{10}H_7 \cdot SO_3H$.

[3.3′-Dimethyl - diphenyl] - 4.4′- bis - [⟨azo 1⟩ - naphthylamin - (2) - sulfon - säure-(6)], Säure des Benzopurpurins B $C_{34}H_{28}O_6N_6S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem o-Tolidin und Naphthyl-amin-(2)-sulfonsäure-(6) in Sodalösung (AGFA, D. R. P. 35615; *Frdl.* 1, 473; *Schultz, Tab.* 7. Aufl., No. 451). — Natriumsalz, Benzopurpurin B. Rote Krystalle. Diffusion in Gelatine-Gel: SCHULEMANN, *Bio. Z.* **80**, 62, 66. Färbt vital (SCH., *Bio. Z.* **80**, 15, 38, 39).

2. Derivate der Disulfonsäuren.

[Naphthylamin - (2) - sulfonsäure - (6)] - ⟨1 azo 4⟩ - [3.3′- dimethyl - diphenyl] - ⟨4′ azo 1⟩ - [naphthylamin - (2) - disulfonsäure - (3.6)], Säure des Brillantkongo R $C_{34}H_{28}O_9N_6S_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Diazotieren von o-Tolidin und Kuppeln der erhaltenen Tetrazoverbindung zunächst mit 1 Mol Naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(3.6) und darauf mit 1 Mol Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(6) in Gegenwart von Natriumacetat (AGFA, D. R. P. 41095; *Frdl.* 1, 476; *Schultz, Tab.* 7. Aufl., No. 452). — Natriumsalz, Brillantkongo R $Na_3C_{34}H_{25}O_9N_6S_3$. Dunkelkirschrote Krystalle (aus Wasser) (BILTZ, *Ph. Ch.* **77**, 99). Elektrische Leitfähigkeit der wäßr. Lösung bei 25°: B. Osmotisches Verhalten: B., *Ph. Ch.* **77**, 106. Diffusion in Gelatine-Gel: SCHULEMANN, *Bio. Z.* **80**, 63, 66. Färbt vital (SCH., *Bio. Z.* **80**, 71).

[Diphenyl-sulfonsäure-(3)]-4.4′-bis-[⟨azo 1⟩ - naphthylamin - (2) - disulfon - säure - (3.6)], Säure des Trypanrots $C_{32}H_{24}O_{15}N_6S_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kuppeln von 1 Mol diazotierter Benzidin-sulfonsäure-(3) mit 2 Mol Naphthyl-amin-(2)-disulfonsäure-(3.6) (EHRLICH, SHIGA, *Berl. klin. Wschr.* **41** [1904], 330; KRAUSS, *Am. Soc.* **36**, 962). — Blaue Flocken. — Das Natriumsalz liefert beim Kochen mit Kaliumjodid und verd. Schwefelsäure [Naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(3.6)]-⟨1 azo 4⟩-[diphenyl-sulfonsäure-(3 oder 3′)]-⟨4′azo 1⟩-[x-jod-naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(3.6)], beim Kochen mit Jod in verd. Alkohol in Gegenwart von Quecksilberoxyd [Diphenyl-sulfonsäure-(3)]-

4.4'-bis-[⟨azo 1⟩-x-jod-naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(3.6)] (K.). Trypanrot gibt bei der Umsetzung nach SANDMEYER [Diphenyl-sulfonsäure-(3)]-4.4'-bis-[⟨azo 4⟩-3.x-dijod-naphthalin-disulfonsäure-(2.7)] (S. 300) (K.). — Natriumsalz, Trypanrot $Na_4C_{32}H_{20}O_{15}N_6S_5$. Rote Krystalle (aus Alkohol + Essigsäure + Salzsäure). Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Aceton (E., SH.; K.). Diffusion in Wasser und in Gelatine-Gel: HERZOG, POLOTZKY, *Ph. Ch.* 87, 456, 472. Über die physiologische, vornehmlich trypanocide Wirkung von Trypanrot vgl. E., SH., *Berl. klin. Wschr.* 41, 330, 362; H. FÜHNER in A. HEFFTER, Handbuch der experimentellen Pharmakologie Bd. I [Berlin 1923], S. 1232. — Verbindung von Trypanrot mit Jodoform $Na_4C_{32}H_{20}O_{15}N_6S_5 + CHI_3$. Rotbraun (K., *Am. Soc.* 36, 965). Löst sich in Wasser mit hellroter Farbe. Spaltet beim Aufbewahren langsam Jodoform ab. Zersetzt sich beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure unter Abspaltung von Jodoform und Blaufärbung. Gibt mit Kalilauge eine rotviolette Färbung. — Verbindung mit Phenol $Na_4C_{32}H_{20}O_{15}N_6S_5 + 2C_6H_6O$[1]. Carminrot (K., *Am. Soc.* 36, 967). Löst sich in Wasser mit gelbroter Farbe. Gibt keine Phenol-Reaktionen. Spaltet beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure Phenol ab. — Verbindung mit o-Kresol $Na_4C_{32}H_{20}O_{15}N_6S_5 + 2C_7H_8O$. Rotbraun (K., *Am. Soc.* 36, 968). Löst sich in Wasser mit roter Farbe. Ist gegen siedendes Wasser beständig. Gibt beim Behandeln mit Jod in Natronlauge ein Hexajodderivat. Spaltet beim Kochen mit konz. Schwefelsäure unter Blaufärbung o-Kresol ab. — Verbindung mit m-Kresol $Na_4C_{32}H_{20}O_{15}N_6S_5 + 2C_7H_8O$. Dunkelbraunrot (K., *Am. Soc.* 36, 968). Gibt beim Behandeln mit Jod in Natronlauge ein Hexajodderivat. Mit konz. Schwefelsäure entsteht eine violettblaue Färbung. — Verbindung mit p-Kresol $Na_4C_{32}H_{20}O_{15}N_6S_5 + 2C_7H_8O$. Dunkelrotbraun (K., *Am. Soc.* 36, 968). Gibt beim Behandeln mit Jod in Natronlauge ein Hexajodderivat. Gibt mit konz. Schwefelsäure eine dunkelblaue Färbung. — Verbindung mit Thymol $Na_4C_{32}H_{20}O_{15}N_6S_5 + C_{10}H_{14}O$. Carminrot (K., *Am. Soc.* 36, 965). Löst sich in Wasser mit carminroter Farbe, unlöslich in Alkohol. Liefert beim Erwärmen mit Jod und verd. Natronlauge auf 80° ein scharlachrotes Monojodderivat. Gibt mit Kalilauge eine gelbrote, mit konz. Schwefelsäure eine dunkelblaue Färbung. Spaltet beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure Thymol ab. — Verbindung mit Guajacol $Na_4C_{32}H_{20}O_{15}N_6S_5 + C_7H_8O_2$. Rotbraunes Pulver (K., *Am. Soc.* 36, 966). Löst sich in Wasser mit gelbstichig roter Farbe. — Verbindung mit einem Jodguajacol $Na_4C_{32}H_{20}O_{15}N_6S_5 + C_7H_7O_2I$. Dunkelbraun (K., *Am. Soc.* 36, 967). Löst sich in Wasser mit schwach gelbstichig roter Farbe. Gibt mit Kalilauge eine gelbrote Färbung. Spaltet beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure Jod ab. — Verbindung mit Zimtsäure-o-tolylester $Na_4C_{32}H_{20}O_{15}N_6S_5 + 2C_{16}H_{14}O_2$. *B.* Aus der Verbindung von Trypanrot mit 2 Mol o-Kresol (s. o.) und zimtsaurem Natrium in Gegenwart von Phosphorpentachlorid in siedendem Benzol (K., *Am. Soc.* 36, 968). Rot. Löst sich in Wasser mit roter Farbe. Die Lösung in Natronlauge ist gelbrot. Gibt mit konz. Schwefelsäure eine blaue Färbung. — Verbindung mit 2 Mol Zimtsäure-m-tolylester. *B.* analog der vorangehenden Verbindung (K.). Scharlachrot. — Verbindung mit 2 Mol Zimtsäure-p-tolylester. *B.* analog der vorangehenden Verbindung (K.). Dunkelrot. — Verbindung mit Zimtsäure-[x.x.x-trijod-2-methyl-phenylester] $Na_4C_{32}H_{20}O_{15}N_6S_5 + 2C_{16}H_{11}O_2I_3$. *B.* Durch Einw. von Jod auf die Verbindung von Trypanrot mit 2 Mol o-Kresol (s. o.) in verd. Natronlauge und Behandeln des erhaltenen Hexajodderivates mit zimtsaurem Natrium in Benzol in Gegenwart von Phosphorpentachlorid (K.). Carminrotes Pulver. Löst sich in Wasser mit roter Farbe. Gibt mit konz. Schwefelsäure eine blaue Färbung. Spaltet beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure Jod ab.

[Naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(3.6)]-⟨1 azo 4⟩-[diphenyl-sulfonsäure-(3 oder 3')]-⟨4' azo 1⟩-[x-jod-naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(3.6)] $C_{32}H_{23}O_{15}N_6IS_5$ = $(HO_3S)_2C_{10}H_4(NH_2)\cdot N:N\cdot C_6H_3(SO_3H)\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_{10}H_3I(NH_2)(SO_3H)_2$ oder $(HO_3S)_2C_{10}H_4(NH_2)\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot C_6H_3(SO_3H)\cdot N:N\cdot C_{10}H_3I(NH_2)(SO_3H)_2$. *B.* Durch Kochen von Trypanrot mit Kaliumjodid in verd. Schwefelsäure (KRAUSS, *Am. Soc.* 36, 964). — Das Natriumsalz liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub in siedender ammoniakalischer Lösung Benzidin-sulfonsäure-(3). — Natriumsalz, Monojodtrypanrot $Na_4C_{32}H_{19}O_{15}N_6IS_5$. Carminrotes Pulver. Löst sich in Wasser mit roter Farbe, unlöslich in Alkohol, Äther und Benzol. Färbt sich mit Kalilauge violett, mit konz. Schwefelsäure blau. Spaltet beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure Jod ab.

[Diphenyl-sulfonsäure-(3)]-4.4'-bis-[⟨azo 1⟩-x-jod-naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(3.6)] $C_{32}H_{22}O_{15}N_6I_2S_5$ = $(HO_3S)_2C_{10}H_3I(NH_2)\cdot N:N\cdot C_6H_3(SO_3H)\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_{10}H_3I(NH_2)(SO_3H)_2$. *B.* Durch Kochen von Trypanrot mit Jod in verd. Alkohol in Gegenwart von Quecksilberoxyd (KRAUSS, *Am. Soc.* 36, 964). — Natriumsalz, Dijodtrypanrot $Na_4C_{32}H_{18}O_{15}N_6I_2S_5$. Rot. Löst sich in Wasser mit tiefroter Farbe. Färbt sich mit konz. Kalilauge violett, mit konz. Schwefelsäure blau. Spaltet beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure Jod ab.

---

[1]) Diese und die folgenden Verbindungen sind abweichend von den Angaben des Autors als additionelle Verbindungen formuliert.

R. Azoderivate von Amino-oxy-sulfonsäuren.

Derivate von Sulfonsäuren der Monooxy-Verbindungen.

Derivate von Sulfonsäuren der Monooxy-Verbindungen $C_{10}H_8O$.

1. ***Derivate von Sulfonsäuren des 1-Oxy-naphthalins.***

Anilin-⟨3 azo 2⟩-[6-amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3)] $C_{16}H_{14}O_4N_4S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Einw. von 6-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) auf diazotiertes N-Acetyl-m-phenylendiamin in sodaalkalischer Lösung und Kochen des Reaktionsprodukts mit Natronlauge (BAYER & Co., D. R. P. 235591; *C.* **1911** II, 173; *Frdl.* **10**, 867). — Verwendung zur Herstellung von Farbstoffen: B. & Co.; CASSELLA & Co., D. R. P. 291607; *C.* **1916** I, 957.

Benzoesäure-⟨2 azo 5⟩-[6-amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3)] $C_{17}H_{13}O_6N_3S = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_{10}H_4(OH)(NH_2)\cdot SO_3H$. *B.* Aus diazotierter Anthranilsäure und 6-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) (BAYER & Co., D. R. P. 286048; *C.* **1915** II, 374; *Frdl.* **12**, 330). — Verwendung zur Herstellung eines Wollfarbstoffs: B. & Co.

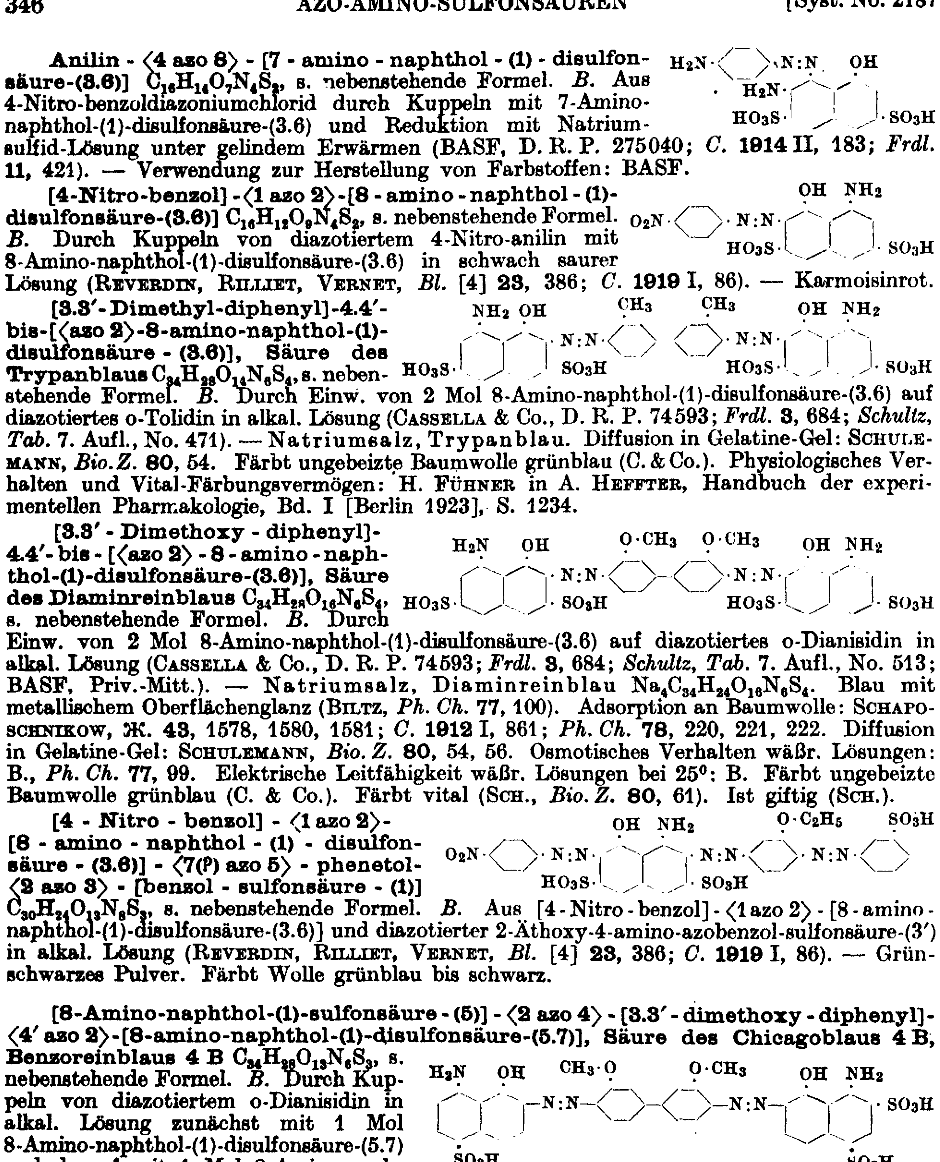
[Naphthalin-sulfonsäure-(2)]-⟨1 azo 1⟩-naphthalin-⟨4 azo 5⟩-[6-amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3)] $C_{30}H_{21}O_7N_5S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Diazotieren des Kupplungsprodukts aus α-Naphthylamin und diazotierter Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(2) und Einw. von 6-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) auf die Diazoniumsalz-Lösung (KALLE & Co., D. R. P. 275660; *C.* **1914** II, 274; *Frdl.* **12**, 347). — Verwendung zur Herstellung eines Baumwollfarbstoffs: K. & Co.

[p-Toluolsulfonyl-methyl-anilin]-⟨4 azo 2⟩-[7-amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3)] $C_{24}H_{22}O_6N_4S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Einw. von 7-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) in Sodalösung auf diazotiertes N-p-Toluolsulfonyl-N-methyl-p-phenylendiamin (MORGAN, MICKLETHWAIT, *Soc.* **101**, 146). — Überführung in Disazofarbstoffe: Mo., Mi. — $NaC_{24}H_{21}O_6N_4S_2$. Fast schwarze Krystalle (aus Wasser). Färbt Wolle und Seide bräunlichrot.

[2-Acetamino-anisol-sulfonsäure-(4)]-⟨5 azo 8⟩-[7-amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3)] $C_{19}H_{18}O_9N_4S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kuppeln von diazotierter 5-Amino-2-acetamino-anisol-sulfonsäure-(4) mit 7-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) in schwach saurer Lösung (AGFA, D. R. P. 291963; *C.* **1916** I, 1286; *Frdl.* **13**, 479). — Färbt Wolle blaurot.

[Naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(3.6)]-⟨1 azo 4⟩-diphenyl-⟨4′ azo 8⟩-[7-amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3)], Säure des Dianilgranats B $C_{32}H_{24}O_{10}N_6S_3$, s. untenstehende Formel. *B.* Durch Diazotieren von Benzidin und Kuppeln der Tetrazoverbindung in beliebiger Reihenfolge mit je 1 Mol Naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(3.6) und 7-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) (BAYER & Co., D. R. P. 190694; *C.* **1907** II, 2009; *Frdl.* **9**, 366; *Schultz, Tab.* 7. Aufl., No. 387). — Trinatriumsalz, Dianilgranat B. Adsorption an Glanzstoff: SCHAPOSCHNIKOW, *Ph. Ch.* **78**, 224; Ж. **43**, 1583; *C.* **1912** I, 861.

Anilin-⟨4 azo 4⟩-[8-amino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.5)] $C_{16}H_{14}O_7N_4S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kuppeln von 4-Nitro-benzoldiazoniumchlorid mit 8-Amino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.5) in saurer Lösung und Reduzieren des Reaktionsprodukts mit Natriumsulfid (BAYER & Co., D. R. P. 243685; *C.* **1912** I, 763; *Frdl.* **10**, 895). — Verwendung zur Herstellung von Farbstoffen: B. & Co.



Anilin - ⟨4 azo 8⟩ - [7 - amino - naphthol - (1) - disulfonsäure-(3.6)] $C_{16}H_{14}O_7N_4S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Nitro-benzoldiazoniumchlorid durch Kuppeln mit 7-Amino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.6) und Reduktion mit Natriumsulfid-Lösung unter gelindem Erwärmen (BASF, D. R. P. 275040; *C.* **1914** II, 183; *Frdl.* **11**, 421). — Verwendung zur Herstellung von Farbstoffen: BASF.

[4-Nitro-benzol] - ⟨1 azo 2⟩ - [8 - amino - naphthol - (1)-disulfonsäure-(3.6)] $C_{16}H_{12}O_9N_4S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kuppeln von diazotiertem 4-Nitro-anilin mit 8-Amino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.6) in schwach saurer Lösung (REVERDIN, RILLIET, VERNET, *Bl.* [4] **23**, 386; *C.* **1919** I, 86). — Karmoisinrot.

[3.3'-Dimethyl-diphenyl]-4.4'-bis-[⟨azo 2⟩-8-amino-naphthol-(1)-disulfonsäure - (3.6)], Säure des Trypanblaus $C_{34}H_{28}O_{14}N_6S_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Einw. von 2 Mol 8-Amino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.6) auf diazotiertes o-Tolidin in alkal. Lösung (CASSELLA & Co., D. R. P. 74593; *Frdl.* **3**, 684; *Schultz, Tab.* 7. Aufl., No. 471). — Natriumsalz, Trypanblau. Diffusion in Gelatine-Gel: SCHULEMANN, *Bio. Z.* **80**, 54. Färbt ungebeizte Baumwolle grünblau (C. & Co.). Physiologisches Verhalten und Vital-Färbungsvermögen: H. FÜHNER in A. HEFFTER, Handbuch der experimentellen Pharmakologie, Bd. I [Berlin 1923], S. 1234.

[3.3' - Dimethoxy - diphenyl]-4.4'-bis - [⟨azo 2⟩ - 8 - amino - naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.6)], Säure des Diaminreinblaus $C_{34}H_{28}O_{16}N_6S_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Einw. von 2 Mol 8-Amino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.6) auf diazotiertes o-Dianisidin in alkal. Lösung (CASSELLA & Co., D. R. P. 74593; *Frdl.* **3**, 684; *Schultz, Tab.* 7. Aufl., No. 513; BASF, Priv.-Mitt.). — Natriumsalz, Diaminreinblau $Na_4C_{34}H_{24}O_{16}N_6S_4$. Blau mit metallischem Oberflächenglanz (BILTZ, *Ph. Ch.* **77**, 100). Adsorption an Baumwolle: SCHAPOSCHNIKOW, Ж. **43**, 1578, 1580, 1581; *C.* **1912** I, 861; *Ph. Ch.* **78**, 220, 221, 222. Diffusion in Gelatine-Gel: SCHULEMANN, *Bio. Z.* **80**, 54, 56. Osmotisches Verhalten wäßr. Lösungen: B., *Ph. Ch.* **77**, 99. Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen bei 25°: B. Färbt ungebeizte Baumwolle grünblau (C. & Co.). Färbt vital (SCH., *Bio. Z.* **80**, 61). Ist giftig (SCH.).

[4 - Nitro - benzol] - ⟨1 azo 2⟩ - [8 - amino - naphthol - (1) - disulfonsäure - (3.6)] - ⟨7(?) azo 5⟩ - phenetol-⟨2 azo 3⟩ - [benzol - sulfonsäure - (1)] $C_{30}H_{24}O_{13}N_8S_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus [4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 2⟩-[8-amino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.6)] und diazotierter 2-Äthoxy-4-amino-azobenzol-sulfonsäure-(3') in alkal. Lösung (REVERDIN, RILLIET, VERNET, *Bl.* [4] **23**, 386; *C.* **1919** I, 86). — Grünschwarzes Pulver. Färbt Wolle grünblau bis schwarz.

[8-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure - (5)] - ⟨2 azo 4⟩ - [3.3' - dimethoxy - diphenyl] - ⟨4' azo 2⟩ - [8-amino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(5.7)], Säure des Chicagoblaus 4 B, Benzoreinblaus 4 B $C_{34}H_{28}O_{13}N_6S_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kuppeln von diazotiertem o-Dianisidin in alkal. Lösung zunächst mit 1 Mol 8-Amino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(5.7) und darauf mit 1 Mol 8-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(5) (*Schultz, Tab.* 7. Aufl. No. 511). — Natriumsalz, Chicagoblau 4 B, Benzoreinblau 4 B. Adsorption an Baumwolle: SCHAPOSCHNIKOW, Ж. **43**, 1580; *C.* **1912** I, 861; *Ph. Ch.* **78**, 221.

[3.3' - Dimethoxy - diphenyl]-4.4'-bis - [⟨azo 2⟩ - 8 - amino - naphthol-(1)-disulfonsäure-(5.7)], Säure des Chicagoblaus 6 B $C_{34}H_{28}O_{16}N_6S_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kuppeln von diazotiertem o-Dianisidin mit 2 Mol 8-Amino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(5.7) in alkal. Lösung (*Schultz, Tab.* 7. Aufl., No. 510). — Natriumsalz, Chicagoblau 6 B $Na_4C_{34}H_{24}O_{16}N_6S_4$. Diffusion in Gelatine-Gel: SCHULEMANN, *Bio. Z.* **80**, 55, 58. Osmotisches Verhalten wäßr. Lösungen: BILTZ, *Ph. Ch.* **77**, 100, 109. Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen bei 25°: B. Färbt vital (SCH., *Bio. Z.* **80**, 61). Ist giftig (SCH.).

2. ***Derivate von Sulfonsäuren des 2-Oxy-naphthalins.***

4 - Benzolazo - 1 - amino - naphthol - (2) - sulfonsäure - (6) $C_{16}H_{13}O_4N_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem Anilin und 1-Amino-naphthol-(2)-sulfonsäure-(6) in alkal. Lösung (WEBER, *M.* **34**, 250). — Natriumsalz. Blaustichig dunkelrot. Färberische Eigenschaften: W., *M.* **34**, 254.

[3-Brom-benzol]-⟨1 azo 4⟩-[1-amino-naphthol-(2)-sulfonsäure-(6)] $C_{16}H_{12}O_4N_3BrS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kuppeln von 1-Amino-naphthol-(2)-sulfonsäure-(6) mit diazotiertem 3-Brom-anilin in alkal. Lösung (WEBER, *M.* **34**, 250). — Natriumsalz. Blaustichig dunkelrot. Färberische Eigenschaften: W., *M.* **34**, 254.

[4-Brom-benzol]-⟨1 azo 4⟩-[1-amino-naphthol-(2)-sulfonsäure-(6)] $C_{16}H_{12}O_4N_3BrS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem 4-Brom-anilin und 1-Amino-naphthol-(2)-sulfosäure-(6) in alkal. Lösung (WEBER, *M.* **34**, 250). — Natriumsalz. Blaustichig dunkelrot. Färberische Eigenschaften: W., *M.* **34**, 254.

[2.4-Dibrom-benzol]-⟨1 azo 4⟩-[1-amino-naphthol-(2)-sulfonsäure-(6)] $C_{16}H_{11}O_4N_3Br_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem 2.4-Dibrom-anilin und 1-Amino-naphthol-(2)-sulfonsäure-(6) in alkal. Lösung (WEBER, *M.* **34**, 251). — Natriumsalz. Färberische Eigenschaften: W., *M.* **34**, 254.

S. Azoderivate der Hydroxylamine.

4'-Nitro-4-hydroxylamino-azobenzol bezw. Benzochinon-(1.4)-oxim-[4-nitrophenylhydrazon] bezw. 4-Nitroso-4'-nitro-hydrazobenzol $C_{12}H_{10}O_3N_4 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N{:}N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot OH$ bezw. $O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N{:}C_6H_4{:}N\cdot OH$ bezw. $O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NO$. *B.* Neben 4.4'-Dinitro-azobenzol beim Aufbewahren einer Lösung von 4.4'-Dinitro-hydrazobenzol in 3%iger Natronlauge (GREEN, BEARDER, *Soc.* **99**, 1968) oder beim Erhitzen von 4.4'-Dinitro-hydrazobenzol mit wäßrig-alkoholischer Salzsäure (WITT, KOPETSCHNI, *B.* **45**, 1150). — Orangerote Würfel mit violettem Reflex (aus Aceton). Zersetzt sich bei ca. 203° (G., B.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig und Aceton, schwer in Kohlenwasserstoffen (G., B.). Die Lösung in Aceton ist tief gelb (G., B.). — Liefert beim Kochen mit indifferenten Lösungsmitteln oder mit verd. Alkalien 4.4'-Bis-[4-nitro-benzolazo]-azobenzol (S. 232) (G., B.). Gibt beim Behandeln mit Dimethylsulfat und verd. Kalilauge in Aceton 4'-Nitro-4-[O.N-dimethyl-hydroxylamino]-azobenzol und ein bei 140—145° schmelzendes Monomethylderivat(?) (W., K.). — Löslich in Alkalien mit violettblauer Farbe (G., B.; W., K.), die bei Einw. von Luft oder von Jod verschwindet, in verd. Säuren mit hellroter Farbe (G., B.), in konz. Schwefelsäure mit carminroter Farbe, die auf Zusatz von verd. Salpetersäure in Gelb übergeht (G., B.).

2'.6'-Dinitro-4-hydroxylamino-azobenzol bezw. Benzochinon-(1.4)-oxim-[2.6-dinitro-phenylhydrazon] $C_{12}H_9O_5N_5$, Formel I bezw. Formel II. *B.* Aus 2.6-Dinitrophenylhydrazin und Chinonmonoxim in Alkohol (BORSCHE, RANTSCHEFF, *A.* **379**, 173). —



Braunes Krystallpulver. Zersetzt sich bei 230°. — Geht beim Auflösen in verd. Natronlauge in 4.4'-Bis-[2.6-dinitro-benzolazo]-azoxybenzol (Syst. No. 2217) über. Beim Kochen mit Salpetersäure (D: 1,4) und Eisessig entsteht 2.6.4'-Trinitro-azobenzol.

4'-Nitro-4-[O.N-dimethyl-hydroxylamino]-azobenzol, O.N-Dimethyl-N-[4-(4-nitro-benzolazo)-phenyl]-hydroxylamin $C_{14}H_{14}O_3N_4 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N{:}N\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Neben anderen Verbindungen bei der Einw. von Dimethylsulfat und Kalilauge auf 4.4'-Dinitro-hydrazobenzol in wäßr. Aceton auf dem Wasserbad (WITT, KOPETSCHNI, *B.* **45**, 1140). Bei der Methylierung von 4'-Nitro-4-hydroxylamino-azobenzol mit Dimethylsulfat und verd. Kalilauge in Aceton (W., K., *B.* **45**, 1151). — Granatrote Nadeln mit blauviolettem Oberflächenschimmer. F: 186,5°. Löslich in organischen Lösungsmitteln mit gelbroter, in konz. Schwefelsäure mit schwärzlichvioletter, in verd. Salzsäure mit fuchsinroter Farbe. — Gibt bei der Reduktion mit Natriumhydrosulfid eine gelbe, krystallinische, in Alkohol schwer lösliche Base, die sich in verd. Salzsäure mit indigoblauer, beim Erwärmen in Rot übergehender Farbe löst.

T. Azoderivate der Hydrazine.

a) Azoderivate der Monohydrazine $C_nH_{2n-4}N_2$.

Azoderivate des Phenylhydrazins $C_6H_8N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH_2$.

Chloracetaldehyd - [4 - benzolazo - phenylhydrazon], 4 - [β - Chlor - äthyliden - hydrazino]-azobenzol $C_{14}H_{13}N_4Cl = C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N:CH \cdot CH_2Cl$. *B.* Aus Chloracetaldehydhydrat und 4-Benzolazo-phenylhydrazin-β-sulfonsäure beim Erwärmen mit Alkohol und etwas konz. Schwefelsäure (TRÖGER, PIOTROWSKI, *Ar.* **255**, 258). — $C_{14}H_{13}N_4Cl + H_2SO_4$. Schwarzes, amorphes Pulver mit grünlichem Oberflächenglanz.

Aceton - [4 - benzolazo - phenylhydrazon], 4 - Isopropylidenhydrazino - azobenzol $C_{15}H_{16}N_4 = C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N:C(CH_3)_2$. *B.* Aus 4-Benzolazo-phenylhydrazin-β-sulfonsäure und Aceton beim Erwärmen mit Alkohol und etwas konz. Schwefelsäure (TRÖGER, PIOTROWSKI, *Ar.* **255**, 254). — Dunkelbraune Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 111,5°. — $C_{15}H_{16}N_4 + H_2SO_4$. Blauviolettes Krystallpulver.

Benzaldehyd - [4 - benzolazo - phenylhydrazon], 4 - Benzalhydrazino - azobenzol $C_{19}H_{16}N_4 = C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_5$ *(S. 416)*. — $C_{19}H_{16}N_4 + HCl$. Vgl. dazu TRÖGER, PIOTROWSKI, *Ar.* **255**, 237. — $C_{19}H_{16}N_4 + HI$. Schwarzviolettes, amorphes Pulver (T., P.). — $C_{19}H_{16}N_4 + H_2SO_4$. Ultramarinblaue Nadeln (aus schwefelsäurehaltigem Eisessig) (T., P.).

2 - Chlor - benzaldehyd - [4 - benzolazo - phenylhydrazon], 4 - [2 - Chlor - benzal - hydrazino]-azobenzol $C_{19}H_{15}N_4Cl = C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_4Cl$. *B.* Aus 2-Chlorbenzaldehyd und 4-Benzolazo-phenylhydrazin-β-sulfonsäure beim Erwärmen mit Eisessig oder alkoh. Salzsäure (TRÖGER, PIOTROWSKI, *Ar.* **255**, 242). — Braunrote Krystalle (aus Ligroin + Benzol). F: 150,5°. — $C_{19}H_{15}N_4Cl + HCl$. Braunviolettes, amorphes Pulver. — $C_{19}H_{15}N_4Cl + HBr$. Braunschwarzes, mikrokrystallinisches Pulver. — $C_{19}H_{15}N_4Cl + H_2SO_4$. Schmutzigviolettes, amorphes Pulver. Leicht löslich in Eisessig.

4 - Chlor - benzaldehyd - [4 - benzolazo - phenylhydrazon], 4 - [4 - Chlor - benzal - hydrazino]-azobenzol $C_{19}H_{15}N_4Cl = C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_4Cl$. *B.* Aus 4-Chlorbenzaldehyd und 4-Benzolazo-phenylhydrazin-β-sulfonsäure beim Erwärmen mit alkoh. Salzsäure oder mit Eisessig und etwas konz. Schwefelsäure (TRÖGER, PIOTROWSKI, *Ar.* **255**, 245). — Goldgelbe Blättchen (aus Ligroin + Benzol). F: 177°. — $C_{19}H_{15}N_4Cl + H_2SO_4$. Ultramarinblaue Krystalle.

2 - Nitro - benzaldehyd - [4 - benzolazo - phenylhydrazon], 4 - [2 - Nitro - benzal - hydrazino] - azobenzol $C_{19}H_{15}O_2N_5 = C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus 2-Nitro-benzaldehyd und 4-Benzolazo-phenylhydrazin-β-sulfonsäure beim Erwärmen mit Alkohol und etwas konz. Schwefelsäure (TRÖGER, PIOTROWSKI, *Ar.* **255**, 246). — Rotbraune Nadeln (aus wenig Benzol). F: 194°. — $C_{19}H_{15}O_2N_5 + HCl$. Grauviolette Nadeln. — $C_{19}H_{15}O_2N_5 + HI$. Braunschwarze Nadeln. — $C_{19}H_{15}O_2N_5 + H_2SO_4$. Ultramarinblaue Nadeln.

4 - Nitro - benzaldehyd - [4 - benzolazo - phenylhydrazon], 4 - [4 - Nitro - benzal - hydrazino]-azobenzol $C_{19}H_{15}O_2N_5 = C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ *(S. 416)*. — $C_{19}H_{15}O_2N_5 + H_2SO_4$. Stahlblaue Nadeln (TRÖGER, PIOTROWSKI, *Ar.* **255**, 248).

p-Toluylaldehyd-[4-benzolazo-phenylhydrazon], 4-[4-Methyl-benzalhydrazino]-azobenzol $C_{20}H_{18}N_4 = C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ *(S. 416)*. — $C_{20}H_{18}N_4 + HCl$. Dunkelviolette Nadeln (TRÖGER, PIOTROWSKI, *Ar.* **255**, 238). — $C_{20}H_{18}N_4 + HBr$. Dunkelviolettes amorphes Pulver (T., P.). — $C_{20}H_{18}N_4 + H_2SO_4$. Violette Nadeln (T., P.).

Cuminaldehyd-[4-benzolazo-phenylhydrazon], 4-[4-Isopropyl-benzalhydrazino]-azobenzol $C_{22}H_{22}N_4 = C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3)_2$ *(S. 417)*. — $C_{22}H_{22}N_4 + HCl$. Blauschwarzes, mikrokrystallinisches Pulver (TRÖGER, PIOTROWSKI, *Ar.* **255**, 240). — $C_{22}H_{22}N_4 + H_2SO_4$. Ultramarinblaue Nadeln.

Zimtaldehyd-[4-benzolazo-phenylhydrazon], 4 - Cinnamalhydrazino - azobenzol $C_{21}H_{18}N_4 = C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N:CH \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$ *(S. 417)*. — $C_{21}H_{18}N_4 + HCl$. Schwarzes, mikrokrystallinisches Pulver (TRÖGER, PIOTROWSKI, *Ar.* **255**, 241). — $C_{21}H_{18}N_4 + HBr$. Schwarzes, mikrokrystallinisches Pulver. — $C_{21}H_{18}N_4 + H_2SO_4$. Vgl. dazu P., T.

Acetylaceton - bis - [4 - benzolazo - phenylhydrazon] $C_{29}H_{28}N_8 = [C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N:C(CH_3)]_2CH_2$. *B.* Aus 1 Mol Acetylaceton und 2 Mol 4-Benzolazo-phenylhydrazin-β-sulfonsäure beim Erwärmen mit Eisessig und etwas konz. Schwefelsäure (TRÖGER, PIOTROWSKI, *Ar.* **255**, 255). — Orangefarbene Blättchen (aus 80%igem Alkohol). F: 87°. — $C_{29}H_{28}N_8 + 2H_2SO_4$. Violettbraune Krystalle. Sehr leicht löslich in Eisessig.

Salicylaldehyd-[4-benzolazo-phenylhydrazon], 4-Salicylalhydrazino-azobenzol $C_{19}H_{16}ON_4 = C_6H_5\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$ *(S. 417)*. — $C_{19}H_{16}ON_4 + HCl$. Moosgrüne Nadeln (TRÖGER, PIOTROWSKI, *Ar.* **255**, 249). — $C_{19}H_{16}ON_4 + HI$. Olivgrünes, mikrokrystallinisches Pulver. — $C_{19}H_{16}ON_4 + H_2SO_4$. Stahlblaue Nadeln.

Anisaldehyd - [4 - benzolazo - phenylhydrazon], 4 - Anisalhydrazino - azobenzol $C_{20}H_{18}ON_4 = C_6H_5\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$ *(S. 417)*. — $C_{20}H_{18}ON_4 + HCl$. Blauschwarze Nadeln (TRÖGER, PIOTROWSKI, *Ar.* **255**, 251).

d-Glucose-[4-benzolazo-phenylhydrazon] $C_{18}H_{22}O_5N_4 = C_6H_5\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:CH\cdot[CH(OH)]_4\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus d-Glucose und 4-Benzolazo-phenylhydrazin-β-sulfonsäure beim Erwärmen mit alkoh. Salzsäure (TRÖGER, PIOTROWSKI, *Ar.* **255**, 259). — Läßt sich nur in Form des Hydrochlorids rein erhalten. — $C_{18}H_{22}O_5N_4 + HCl$. Stahlblaue, prismatische Krystalle.

Acetessigsäure-äthylester-[4-benzolazo-phenylhydrazon] $C_{18}H_{20}O_2N_4 = C_6H_5\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Acetessigester und 4-Benzolazo-phenylhydrazin-β-sulfonsäure beim Erwärmen mit alkoh. Salzsäure (TRÖGER, PIOTROWSKI, *Ar.* **255**, 256, 257). — Rotbraune Nadeln (aus Benzol). F: 127°. Schwer löslich in Wasser. — $C_{18}H_{20}O_2N_4 + HCl$. Violettes Krystallpulver.

4 - Benzolazo - phenylhydrazin - β - sulfonsäure, 4-[β-Sulfo-hydrazino]-azobenzol $C_{12}H_{12}O_3N_4S = C_6H_5\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot NH\cdot SO_3H$ *(S. 418)*. *B.* {Man diazotiert 15 g Anilin ... (TRÖGER, FRANKE, *Ar.* **244**, 309; .... *J. pr.* [2] **72**, 527}; T., PIOTROWSKI, *Ar.* **255**, 235).

α-[4-(4-Oxy-3-carboxy-benzolazo)-phenylhydrazono]-acetessigsäureäthylester (α-[4-(4-Oxy-3-carboxy-benzolazo)-benzolazo]-acetessigsäureäthylester) $C_{19}H_{18}O_6N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotierter Anilin-⟨4azo5⟩-salicylsäure und Acetessigester bei Gegenwart von Natriumacetat in verd. Alkohol oder in sodaalkalischer Lösung (BÜLOW, *B.* **44**, 610). — Gelbbraune Nadeln (aus Eisessig). F: 236°. Leicht löslich in Aceton, Eisessig und siedendem Alkohol, löslich in Äther, Chloroform, Benzol und Essigester, sehr schwer löslich in Ligroin. Sehr leicht löslich in Pyridin mit gelber, in Piperidin mit orangeroter Farbe. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist eosinfarben. — Färbt Wolle und ungebeizte Baumwolle gelb. — Natriumsalz. Gelbe Prismen. Sehr leicht löslich in Pyridin, leicht in siedendem Alkohol und Aceton, unlöslich in Äther, Benzol und Ligroin.

HO·
$HO_2C\cdot C_6H_3 \cdot N:N\cdot C_6H_4 \cdot NH\cdot N:C(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$

β-[2.4-Dinitro-phenylhydrazono]-α-[4-(4-oxy-3-carboxy-benzolazo)-phenylhydrazono]-buttersäureäthylester (2.4-Dinitro-phenylhydrazon des α-[4-(4-Oxy-3-carboxy-benzolazo)-benzolazo]-acetessigsäureäthylesters) $C_{25}H_{22}O_9N_8 = HO_2C\cdot C_6H_3(OH)\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Aus der vorangehenden Verbindung und 2.4-Dinitro-phenylhydrazin in heißem Eisessig (BÜLOW, *B.* **44**, 612). — Nadeln. F: 252—253° (Zers.). Löslich in Aceton, absol. Alkohol und Eisessig. Leicht löslich in Pyridin mit orangegelber Farbe; sehr leicht löslich in Piperidin mit bläulichroter Farbe, die in der Kälte allmählich, beim Erhitzen rasch in Orange übergeht.

4.4'-Bis-[4-amino-benzolazo]-hydrazobenzol $C_{24}H_{22}N_8 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot NH_2$. *B.* Aus 4.4'-Bis-[4-nitro-benzolazo]-azobenzol (WITT, KOPETSCHNI, *B.* **45**, 1147) und aus 4.4'-Bis-[4-amino-benzolazo]-azobenzol (W., K., *B.* **45**, 1152) beim Kochen mit Alkohol und Natriumhydrosulfid-Lösung. — Musivgoldartige Blättchen (aus Toluol). Zersetzt sich beim Erhitzen. — Gibt bei der Einw. von Oxydationsmitteln 4.4'-Bis-[4-amino-benzolazo]-azobenzol. Liefert bei der Reduktion mit Ammoniumhydrosulfid in Alkohol 4.4'-Diamino-azobenzol. — Bildet ein schwer lösliches, violettes Hydrochlorid.

[1-Diphenylmethylenhydrazino-benzol]-⟨4 azo 4⟩-naphthylamin-(1), Benzophenon-{4-[4-amino-naphthalin-(1)-azo]-phenylhydrazon} $C_{29}H_{23}N_5$, s. untenstehende Formel. *B.* Aus Benzophenon-[4-amino-phenylhydrazon] beim Diazotieren und Kuppeln mit α-Naphthylamin (BUSCH, KUNDER, *B.* **49**, 330). — Schwarzbraune, grünlichglänzende Krystalle (aus Alkohol). F: 203°. Ziemlich leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwer in siedendem Alkohol. — Die Lösung in siedendem Alkohol ist gelbrot und wird auf Zusatz von Salzsäure grünlichblau. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist violettblau und wird beim Verdünnen carminrot.

$(C_6H_5)_2C:N\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_{10}H_6\cdot NH_2$

b) Azoderivate der Monohydrazine $C_nH_{2n-10}N_2$.

Azoderivate des α-Naphthylhydrazins $C_{10}H_{10}N_2 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot NH_2$.

Zimtaldehyd-[4-(4-chlor-benzolazo)-naphthyl-(1)-hydrazon] $C_{23}H_{19}N_4Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus N-[4-(4-Chlor-benzolazo)-naphthyl-(1)]-hydrazin-N'-sulfonsäure (s. u.) und Zimtaldehyd beim Erwärmen mit alkoh. Salzsäure (TRÖGER, PIOTROWSKI, *Ar.* **255**, 169). — Dunkelrote Nadeln (aus wäßr. Aceton). F: 166° (Zers.). Schwer löslich in Wasser. — Hydrochlorid. Schwarzviolettes, amorphes grünglänzendes Pulver.

(Formel: Naphthalinring mit $NH \cdot N:CH \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$ und $N:N \cdot C_6H_4Cl$)

Salicylaldehyd-[4-(4-chlor-benzolazo)-naphthyl-(1)-hydrazon] $C_{23}H_{17}ON_4Cl = C_6H_4Cl \cdot N:N \cdot C_{10}H_6 \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* analog der vorangehenden Verbindung. — Braune Nadeln (aus wäßr. Aceton). F: 162° (Zers.) (TRÖGER, PIOTROWSKI, *Ar.* **255**, 170). — Hydrochlorid. Schwarzviolettes, grünglänzendes Krystallpulver.

N-[4-(4-Chlor-benzolazo)-naphthyl-(1)]-hydrazin-N'-sulfonsäure $C_{16}H_{13}O_3N_4ClS = C_6H_4Cl \cdot N:N \cdot C_{10}H_6 \cdot NH \cdot NH \cdot SO_3H$. *B.* Man trägt eine Lösung von [4-Chlor-benzol]-⟨1azo1⟩-naphthalin-diazoniumchlorid-(4) in eine mit Kaliumcarbonat alkalisch gemachte Kaliumsulfit-Lösung ein, läßt einige Zeit stehen und reduziert das so erhaltene Diazosulfonat mit Schwefelammonium in siedendem Wasser (TRÖGER, PIOTROWSKI, *Ar.* **255**, 166). — Braunviolettes, olivgrünglänzendes Pulver. Läßt sich durch Behandeln des Kaliumsalzes mit wenig Salzsäure krystallinisch erhalten. — $KC_{16}H_{12}O_3N_4ClS$. Krystallisiert aus konz. Lösungen in goldglänzenden Blättchen, aus verd. Lösungen in Nadeln oder Stäbchen.

p-Toluylaldehyd-[4-o-toluolazo-naphthyl-(1)-hydrazon] $C_{25}H_{22}N_4 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_{10}H_6 \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus N-[4-o-Toluolazo-naphthyl-(1)]-hydrazin-N'-sulfonsäure und p-Toluylaldehyd beim Erwärmen mit alkoh. Salzsäure (TRÖGER, LANGE, *Ar.* **255**, 13). — Kaffeebraune Krystalle (aus wäßr. Aceton). F: 152°. — $C_{25}H_{22}N_4 + HCl$. Schwarzes Krystallpulver.

Zimtaldehyd-[4-o-toluolazo-naphthyl-(1)-hydrazon] $C_{26}H_{22}N_4 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_{10}H_6 \cdot NH \cdot N:CH \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung. — Braune, grünlichglänzende Krystalle (aus Aceton). F: 170° (TRÖGER, LANGE, *Ar.* **255**, 12). — $C_{26}H_{22}N_4 + HCl$. Schwärzliches Krystallpulver.

Salicylaldehyd-[4-o-toluolazo-naphthyl-(1)-hydrazon] $C_{24}H_{20}ON_4 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_{10}H_6 \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung. — Dunkelbraune Krystalle (aus wäßr. Aceton). F: 162° (TRÖGER, LANGE, *Ar.* **255**, 12). — $C_{24}H_{20}ON_4 + HCl$. Blaugrünes Krystallpulver.

Anisaldehyd-[4-o-toluolazo-naphthyl-(1)-hydrazon] $C_{25}H_{22}ON_4 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_{10}H_6 \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung. — Braune Blättchen (aus wäßr. Aceton). F: 153° (TRÖGER, LANGE, *Ar.* **255**, 13). — $C_{25}H_{22}ON_4 + HCl$. Tiefblaue Blättchen.

N-[4-o-Toluolazo-naphthyl-(1)]-hydrazin-N'-sulfonsäure $C_{17}H_{16}O_3N_4S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_{10}H_6 \cdot NH \cdot NH \cdot SO_3H$. *B.* Analog N-[4-p-Toluolazo-naphthyl-(1)]-hydrazin-N'-sulfonsäure (S. 351) (TRÖGER, LANGE, *Ar.* **255**, 11). — Schwarzviolettes Pulver. — $KC_{17}H_{15}O_3N_4S$. Hellbraune Blättchen (aus Wasser).

Anisaldehyd-[4-m-toluolazo-naphthyl-(1)-hydrazon] $C_{25}H_{22}ON_4 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_{10}H_6 \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus Anisaldehyd und N-[4-m-Toluolazo-naphthyl-(1)]-hydrazin-N'-sulfonsäure beim Erwärmen mit alkoh. Salzsäure (TRÖGER, LANGE, *Ar.* **255**, 16). — Kaffeebraune Krystalle (aus wäßr. Aceton). F: 159—160°. — $C_{25}H_{22}ON_4 + HCl$. Schwarzblaues Krystallpulver.

N-[4-m-Toluolazo-naphthyl-(1)]-hydrazin-N'-sulfonsäure $C_{17}H_{16}O_3N_4S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_{10}H_6 \cdot NH \cdot NH \cdot SO_3H$. *B.* Analog N-[4-p-Toluolazo-naphthyl-(1)]-hydrazin-N'-sulfonsäure (S. 351) (TRÖGER, LANGE, *Ar.* **255**, 15). — Violette Flocken. — $KC_{17}H_{15}O_3N_4S$. Rotbraune Nadeln.

p-Toluylaldehyd-[4-p-toluolazo-naphthyl-(1)-hydrazon] $C_{25}H_{22}N_4 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_{10}H_6 \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus p-Toluylaldehyd und N-[4-p-Toluolazo-naphthyl-(1)]-hydrazin-N'-sulfonsäure beim Erwärmen mit alkoh. Salzsäure (TRÖGER, LANGE, *Ar.* **255**, 8). — Schwarzbraune Krystalle (aus wäßr. Aceton). F: 159°. — $C_{25}H_{22}N_4 + HCl$. Blauschwarze Krystalle.

Zimtaldehyd-[4-p-toluolazo-naphthyl-(1)-hydrazon] $C_{26}H_{22}N_4 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_{10}H_6 \cdot NH \cdot N:CH \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung. — Dunkelrotbraune Krystalle (aus wäßr. Aceton). Sintert bei 162°, F: 168,5° (TRÖGER, LANGE, *Ar.* **255**, 7). — $C_{26}H_{22}N_4 + HCl$. Schwärzliches Pulver mit grünlichem Oberflächenglanz.

Salicylaldehyd-[4-p-toluolazo-naphthyl-(1)-hydrazon] $C_{24}H_{20}ON_4 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_{10}H_6 \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung. — Dunkelrotbraune Nadeln (aus wäßr. Aceton). F: 166,5° (TRÖGER, LANGE, *Ar.* **255**, 6). — $C_{24}H_{20}ON_4 + HCl$. Dunkelgrünes krystallinisches Pulver.

Anisaldehyd-[4-p-toluolazo-naphthyl-(1)-hydrazon] $C_{25}H_{22}ON_4 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_{10}H_6 \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (TRÖGER, LANGE, *Ar.* **255**, 8). — Braune Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 156°. — $C_{25}H_{22}ON_4 + HCl$. Dunkelgrüne Krystalle.

N-[4-p-Toluolazo-naphthyl-(1)]-hydrazin-N′-sulfonsäure $C_{17}H_{16}O_3N_4S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_{10}H_6 \cdot NH \cdot NH \cdot SO_3H$. *B.* Man diazotiert 4-p-Toluolazo-naphthylamin-(1) in salzsaurer Lösung, filtriert von einem in Wasser unlöslichen braunen Nebenprodukt ab, trägt die Diazolösung in mit Kaliumcarbonat alkalisch gehaltene Kaliumsulfit-Lösung ein und reduziert das nach etwa 15 Stunden abgeschiedene dunkelbraune diazosulfonsaure Kaliumsalz mit heißer wäßriger Schwefelammonium-Lösung (TRÖGER, LANGE, *Ar.* **255**, 4). — Schwarzviolette Flocken. Wird beim Zerreiben bronzeglänzend. — $KC_{17}H_{15}O_3N_4S$. Hellbraune Nadeln (aus Wasser).

XIII. Diazo-Verbindungen.

Lichtabsorption von Diazoniumsalzen in wäßr. Lösung: HANTZSCH, LIFSCHITZ, *B.* **45**, 3012. Kupplung von Diazoverbindungen mit Phenoläthern: K. H. MEYER, LENHARDT, *A.* **398**, 74; M., IRSCHICK, SCHLÖSSER, *B.* **47**, 1744, 1753; v. AUWERS, MICHAELIS, *B.* **47**, 1281; v. AU., BORSCHE, *B.* **48**, 1719.

A. Monodiazo-Verbindungen.

1. Monodiazo-Verbindungen $C_nH_{2n-6}ON_2$.

1. Diazobenzol $C_6H_6ON_2$.

Benzoldiazoniumhydroxyd $C_6H_6ON_2 = C_6H_5 \cdot N(:N) \cdot OH$ und seine Salze *(S. 428)*. *B.* Benzoldiazoniumsalze entstehen: Beim Zufügen einer Lösung von Nitrosylchlorid in Toluol zu einer Lösung von Anilin in alkoh. Salzsäure oder alkoh. Schwefelsäure (STRUSZYNSKI, SWIETOSLAWSKI, *Anz. Krakau. Akad.* **1911** [A], 461; *C.* **1911** II, 1920). Wärmetönung der Bildung von Benzoldiazoniumchlorid aus Anilin, Natriumnitrit und Salzsäure: SWIETOSLAWSKI, *B.* **43**, 1481. Aus Sulfanilid (Ergw. Bd. XI/XII, S. 293) bei der Einw. von Natriumnitrit in essigsaurer oder salzsaurer Lösung oder bei der Einw. von Stickoxyden in alkoholisch-ätherischer Lösung (WOHL, KOCH, *B.* **43**, 3303). In geringer Menge neben Phenylnitrosohydroxylamin und anderen Produkten bei der Einw. von salpetriger Säure auf Phenylhydroxylamin (BAMBERGER, LANDAU, *B.* **52**, 1840). Durch Einw. von Salpetersäure (D: 1,48) auf Phenylhydrazin in Chloroform + Äther bei Siedetemperatur (CHARRIER, *G.* **45** I, 521). Bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,48) auf Anthrachinon-monophenylhydrazon in Chloroform + Äther (CH., *G.* **45** I, 510). Bei der Einw. von Chlor, Brom oder unterchloriger Säure auf in Wasser suspendiertes 4-Oxy-azobenzol (M. P. SCHMIDT, *J. pr.* [2] **85**, 237). Bei der Einw. von starker Salpetersäure auf 4-Oxy-azobenzol (CHARRIER, FERRERI, *G.* **44** I, 174) und auf 1-Benzolazo-naphthol-(2) (CH., F., *G.* **44** I, 176). Bei der thermischen Zersetzung von 1-Benzolazo-naphthol-(2)-nitrat (CH., F., *G.* **43** II, 162). Bei der Einw. von Chlor auf benzoldiazosulfonsaures Kalium (S. 222) in Wasser (SCH., *J. pr.* [2] **85**, 239). {Bei der Einw. von 1 Mol Pikrinsäure . . . . auf 1 Mol Diazoaminobenzol . . . . (CIUSA, PESTALOZZA, *R. A. L.* [5] **18** II, 92}; *G.* **41** I, 393). Aus Diazoaminobenzol durch Einw. von Amylnitrit in äther. Lösung (C., P., *R. A. L.* [5] **18** II, 93; *G.* **41** I, 394).

Wärmetönung der Neutralisation von Benzoldiazoniumhydroxyd mit Salzsäure: SWIETOSLAWSKI, Ж. **43**, 1063; *B.* **44**, 2430. Wärmetönung des Übergangs von Benzoldiazoniumchlorid in Natrium-benzolnormaldiazotat durch Einw. von Natronlauge: Sw., Ж. **43**, 1073; *B.* **44**, 2435.

Benzoldiazoniumsalze. Chlorid $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot Cl$ *(S. 431)*. Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Wasser: HANTZSCH, LIFSCHITZ, *B.* **45**, 3012. Wärmetönung der Auflösung in Wasser: SWIETOSLAWSKI, *B.* **43**, 1481. — Nitrat $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot O \cdot NO_2$ *(S. 432)*. Explodiert bei 90° (CIUSA, PESTALOZZA, *R. A. L.* [5] **18** II, 93; *G.* **41** I, 394). — $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot Cl + 2CuCl$. *B.* Aus Benzoldiazoniumchlorid und Kupferchlorür in gesättigter wäßriger Lösung bei tiefer Temperatur (WAENTIG, THOMAS, *B.* **46**, 3925). Rote prismatische Krystalle. Zersetzt sich rasch bei gewöhnlicher Temperatur. Zersetzt sich bei Einw. von Wasser oder Alkohol unter Stickstoff-Entwicklung. — Benzoldiazoniumborfluorid. *B.* Aus Benzoldiazoniumchlorid und Natriumborfluorid in wäßr. Lösung (BART, D. R. P. 281055; *C.* **1915** I, 74; *Frdl.* **12**, 311). Durch Diazotieren von Anilinhydrofluorid mit Natriumnitrit in einer Lösung von Borfluorwasserstoffsäure (B.). Ziemlich leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol und Äther. Zersetzt sich bei 80—100°. — $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot Cl + SbCl_3$. Blättchen (MAY, *Soc.* **101**, 1038). Unlöslich in Wasser. Gibt beim Kochen mit Wasser Phenol und Diphenyl. — Benzoldiazoniumsalz des Trinitromethans $C_6H_5 \cdot N:N \cdot O \cdot NO:C(NO_2)_2$. *B.* Aus Benzoldiazoniumacetat und

Trinitromethan-kalium in wäßr. Lösung unter Eiskühlung (PONZIO, G. 45 II, 21). Goldgelbe Prismen (aus Aceton + Äther). Explodiert außerordentlich heftig beim Erwärmen auf ca. 40° oder beim Schlagen; reine Präparate sind mehrere Tage haltbar, unreine Präparate explodieren gelegentlich von selbst. Schwer löslich in kaltem, etwas leichter in heißem Wasser, sehr schwer in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, leicht in Aceton. Wird durch kaltes Wasser langsam, durch heißes Wasser rasch unter Bildung von Trinitromethan und Phenol zersetzt. Gibt beim Eintragen in kalte 35%ige Salzsäure Benzoldiazoniumchlorid und Trinitromethan. Liefert beim Behandeln mit feuchtem Äther unter guter Kühlung Benzolazoformhydroxamsäure (S. 221); bei ungenügender Kühlung erhält man 4-Nitro-benzolazo-formhydroxamsäure und geringe Mengen einer bei etwa 305° (Zers.) schmelzenden Substanz. — Pikrat $C_6H_5\cdot N_2\cdot O\cdot C_6H_2(NO_2)_3$. Explodiert bei 85° (CIUSA, PESTALOZZA, R. A. L. [5] 18 II, 92; G. 41 I, 393).

Benzol-normaldiazohydroxyd, Benzol-syn-diazohydroxyd $C_6H_6ON_2$ = $\begin{matrix} C_6H_5\cdot N \\ \| \\ HO\cdot N \end{matrix}$ (S. 433). B. Wärmetönung der Bildung von Natrium-benzolnormaldiazotat aus Benzoldiazoniumchlorid und Natronlauge: SWIETOSLAWSKI, Ж. 43, 1073; B. 44, 2435.

Benzol-isodiazohydroxyd, Benzol-anti-diazohydroxyd $C_6H_6ON_2$ = $\begin{matrix} C_6H_5\cdot N \\ \| \\ N\cdot OH \end{matrix}$ (S. 434). Absorptionsspektrum von Natrium-benzolisodiazotat im Ultraviolett: HANTZSCH, LIFSCHITZ, B. 45, 3026.

Chemisches Verhalten des Diazobenzols.

{Beim Erwärmen alkal. Lösungen von Benzoldiazoniumchlorid und arseniger Säure .... (KOENIGS, B. 23, 2672 Anm.)}; Einw. von Arseniten auf Diazobenzol s. u. Benzolnormaldiazotat wird durch Kaliumcyanid + Natriumsulfid in alkal. Lösung unter Bildung von Benzol reduziert; bei der Einw. auf Benzolisodiazotat erfolgt keine Reduktion (GUTMANN, B. 45, 823). Benzoldiazoniumchlorid oxydiert schweflige Säure zu Schwefelsäure; Benzolnormaldiazotat wirkt in stark alkal. Lösung auf schweflige Säure nicht oxydierend (G., B. 45, 827). Benzoldiazoniumperbromid wird durch Natriumarsenit, Kaliumcyanid + Natriumsulfit oder Natriumplumbit unter Bildung von Brombenzol reduziert (G., B. 45, 829). Eine aus Anilin, Salzsäure, Natriumnitrit und Natriumacetat hergestellte Benzoldiazoniumacetat-Lösung gibt bei starker Verdünnung und nachfolgendem Aufbewahren 4-Benzolazo-phenol, bei mäßiger Verdünnung und nachfolgendem Aufbewahren 2.4-Bis-benzolazo-phenol (PONZIO, G. 43 I, 560). Geschwindigkeit der Umsetzung von Benzoldiazoniumchlorid mit Kupferchlorür und Salzsäure unter verschiedenen Reaktionsbedingungen: HELLER, TISCHNER, B. 44, 250; WAENTIG, THOMAS, B. 46, 3930, 3932, 3935. Eine mit Soda neutralisierte Diazobenzol-Lösung gibt mit Chloramin Azidobenzol (FORSTER, Soc. 107, 263). Benzoldiazoniumsalz gibt mit Kaliumselenid oder Kaliumdiselenid Diphenylselenid (LESSER, WEISS, B. 47, 2521; vgl. SCHOELLER, B. 52, 1518). Bei der Umsetzung von Benzoldiazoniumsalzen oder Benzolnormaldiazotaten mit Natriumarsenit überwiegt die Bildung von Benzol (KOENIGS, B. 23, 2672 Anm.; GUTMANN, B. 45, 822) nur in alkal. Lösung; in neutraler oder nahezu neutraler Lösung erhält man als Hauptprodukt Phenylarsonsäure (H. SCHMIDT, A. 421, 159; Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 264924; C. 1913 II, 1439; Frdl. 11, 1030; BART, A. 429, 58, 75). Phenylarsonsäure entsteht auch beim Umsetzen von Kaliumbenzolisodiazotat mit Dinatriumarsenit in wäßr. Lösung bei Gegenwart von Kohlendioxyd oder Natriumdicarbonat (BART, A. 429, 110; D. R. P. 250264; C. 1912 II, 882; Frdl. 10, 1254). Durch Umsetzung von Diazobenzol mit Magnesiumarsenit in neutraler Lösung in Gegenwart von Kupferpulver und nachfolgende Reduktion mit $Na_2S_2O_4$ erhält man Arsenobenzol (BART, D. R. P. 254092; C. 1913 I, 196; Frdl. 11, 1030). Benzoldiazoniumsalze geben mit Natriumantimonit in alkal. Lösung Phenylstibonsäure (H. SCHMIDT, A. 421, 188; Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 254421, 261825; C. 1913 I, 345; II, 395; Frdl. 11, 1084, 1086). Verhalten des Salzes $C_6H_5\cdot N_2\cdot Cl + SbCl_3$ gegen Wasser s. S. 352.

Chemisches Verhalten des Trinitromethansalzes s. o. Benzoldiazoniumchlorid gibt in essigsaurer Lösung mit dem Kaliumsalz des aci-Diphenylnitromethans ein amorphes Produkt, das sich beim Aufbewahren in Benzophenon-[4-nitro-phenylhydrazon] umwandelt (PONZIO, G. 42 I, 526); analog entsteht bei der Einw. auf das Kaliumsalz des aci-9-Nitrofluorens Fluorenon-[4-nitro-phenylhydrazon] (P., G. 42 II, 56). Einfluß der Alkalikonzentration auf das Mengenverhältnis von 2.4-Bis-benzolazo-phenol und 2.4.6-Tris-benzolazo-phenol bei der Einw. von Benzoldiazoniumchlorid auf Phenol in alkal. Lösung: HELLER, J. pr. [2] 81, 184. Diazobenzol gibt in alkal. Lösung mit Phenol-Homologen mit unbesetzter o- und p-Stellung (in bezug auf die Hydroxylgruppe) Monobenzolazo- und Bis-benzolazo-Verbindungen (v. AUWERS, MICHAELIS, B. 47, 1275; v. AU., BORSCHE, B. 48, 1716; vgl. a. MAZZARA, POSSETTO, G. 15, 53; MA., G. 15, 214). Liefert mit Pentamethylphenol in alkal. Lösung Benzoldiazopentamethylphenyläther (DIMROTH, LEICHTLIN, FRIEDEMANN, B. 50, 1545); über die analoge

Reaktion mit 2.4.6-Trimethyl-phenol vgl. D., L., F., *B.* **50**, 1548. Wärmetönung der Kupplung von Benzoldiazoniumchlorid mit Natrium-β-naphtholat: SWIETOSLAWSKI, Ж. **43**, 1074; *B.* **44**, 2436. Benzoldiazoniumchlorid gibt mit Triphenylthiocarbinol den entsprechenden Benzoldiazoäther (S. 358) (VORLÄNDER, MITTAG, *B.* **52**, 423). Gibt mit Phloroglucintrimethyläther bei Gegenwart von Natriumacetat in Eisessig Benzolazo-phloroglucintrimethyläther (K. H. MEYER, LENHARDT, *A.* **398**, 76). Bei der Einw. von Benzoldiazoniumchlorid auf ms-Formyl-desoxybenzoin in Gegenwart von Natriumacetat in verd. Alkohol erhält man Benzil-monophenylhydrazon (WISLICENUS, RUTHING, *A.* **379**, 258). Benzoldiazoniumchlorid gibt mit dem Natriumsalz der [β-Brom-äthyl]-malonsäure in wäßr. Lösung α-Phenylhydrazono-butyrolacton (Syst. No. 2475) (KLETZ, LAPWORTH, *Soc.* **107**, 1262). Benzoldiazoniumchlorid und Benzolnormaldiazotat geben mit Kaliumcyanid in stark alkal. Lösung in der Kälte Benzoldiazo-[benzolazo-imino-methyläther] $C_6H_5\cdot N_2\cdot O\cdot C(:NH)\cdot N_2\cdot C_6H_5$ (S. 355) (HELLER, MEYER, *B.* **52**, 2289, 2291). Benzoldiazoniumchlorid gibt mit symm. Diformylhydrazin in alkal. Lösung 1-Phenyl-tetrazol; analog erhält man durch Einw. auf symm. Diacetylhydrazin oder Acethydrazid in sodaalkalischer Lösung und Behandlung der Reaktionsprodukte mit Natronlauge 1-Phenyl-5-methyl-tetrazol (DIMROTH, DE MONTMOLLIN, *B.* **43**, 2907). Benzoldiazoniumchlorid gibt in alkal. Lösung mit Cyanamid Benzoldiazo-cyanamid $C_6H_5\cdot N:N\cdot NH\cdot CN$ (Syst. No. 2228), mit Dicyandiamid Benzoldiazo-dicyandiamid $C_6H_5\cdot N:N\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot CN$ (Syst. No. 2228) (v. WALTHER, GRIESHAMMER, *J. pr.* [2] **92**, 218, 254). Bei der Umsetzung von Benzoldiazoniumchlorid mit symm. Hydrazindicarbonsäurediäthylester in sodaalkalischer Lösung und Behandlung des Reaktionsprodukts mit Natronlauge erhält man 1-Phenyl-5-oxy-tetrazol (Syst. No. 4110) (D., DE M.). Benzoldiazoniumchlorid liefert mit N-p-Toluolsulfonyl-sulfanilsäure in neutraler oder schwach alkalischer Lösung N-p-Toluolsulfonyl-diazoaminobenzol-sulfonsäure-(4) (Syst. No. 2237) (AGFA, D.R.P. 229247; *C.* **1911** I, 180; *Frdl.* **10**, 786). Benzoldiazoniumchlorid gibt mit [3-Amino-phenyl]-antimonoxyd in verd. Natronlauge Phenyl-[3-amino-phenyl]-stibinsäure (SCHMIDT, *A.* **421**, 238; Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 269205, 269206; *C.* **1914** I, 590; *Frdl.* **11**, 1087, 1097). Benzoldiazoniumchlorid liefert in essigsaurer oder alkal. Lösung mit 5-Methyl-cumaranon 2-Benzolazo-3-oxy-5-methyl-cumaron (Syst. No. 2656) (AUWERS, *A.* **381**, 274); 2-Benzolazo-3-oxy-5-methyl-cumaron entsteht auch bei der Einw. auf 3-Oxy-5-methyl-2-acetyl-cumaron und 3-Oxy-5-methyl-2-benzoyl-cumaron (AU., *A.* **381**, 275; *B.* **45**. 985).

Funktionelle Derivate von Benzoldiazohydroxyden.

Benzoldiazo-[2.4.6-trimethyl-phenyläther] $C_{15}H_{16}ON_2 = C_6H_5\cdot N:N\cdot O\cdot C_6H_2(CH_3)_3$. Vgl. hierüber DIMROTH, LEICHTLIN, FRIEDEMANN, *B.* **50**, 1548.

Benzoldiazo-pentamethylphenyläther, O-Benzolazo-pentamethylphenol $C_{17}H_{20}ON_2 = C_6H_5\cdot N:N\cdot O\cdot C_6(CH_3)_5$. *B.* Aus Benzoldiazoniumhydroxyd und Pentamethylphenol in kalter verdünnter Natronlauge (DIMROTH, LEICHTLIN, FRIEDEMANN, *B.* **50**, 1545). — Sehr unbeständige, bräunlichgelbe Krystalle. Zersetzt sich nach einigem Aufbewahren oder beim Erwärmen explosionsartig. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Gasolin; die Lösungen zersetzen sich bei Zimmertemperatur unter starker Gasentwicklung. — Wird durch Natronlauge nicht verändert. Gibt bei der Einw. von verd. Säuren Phenol und Pentamethylphenol. Liefert mit α-Naphthylamin-hydrochlorid in Alkohol bei —20° 4-Benzolazo-naphthylamin-(1) und Pentamethylphenol.

Benzoldiazoäther der Enolform des Diacetyl-benzoyl-methans $C_{18}H_{16}O_3N_2 = C_6H_5\cdot N:N\cdot O\cdot C(CH_3):C(CO\cdot CH_3)\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus dem Natriumsalz der Enolform des Diacetyl-benzoyl-methans und Benzoldiazoniumhydroxyd in wäßrig-alkoholischer Lösung (AUWERS, *A.* **378**, 258). — Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol), Krystalle (aus Ligroin). F: 77° bis 78°. Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln. — Bleibt beim Kochen mit unterhalb 100° siedenden Lösungsmitteln oder bei kurzem Erhitzen auf 110—112° unverändert; beim Kochen mit Toluol erfolgt Umlagerung in Methylphenyltriketon-mono-acetylphenylhydrazon (S. 63). Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig Anilin und Phenylhydrazin. Gibt bei der Einw. von alkoh. Natronlauge oder von äther. Salzsäure Methylphenyltriketon-monophenylhydrazon (S. 49); bei der Einw. von äther. Salzsäure treten daneben Benzoesäure und Benzoldiazoniumchlorid auf. Beim Kochen mit Eisessig erhält man Benzoylaceton. Liefert bei der Einw. auf β-Naphthol in Alkohol 1-Benzolazo-naphthol-(2) und Diacetylbenzoyl-methan.

Benzoldiazo-[phenylhydrazino-imino-methyläther] $C_{13}H_{13}ON_5 = C_6H_5\cdot N:N\cdot O\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzoldiazo-[benzolazo-imino-methyläther] (S. 355) bei der Einw. von Reduktionsmitteln (HELLER, MEYER, *B.* **52**, 2293). — Nadeln oder Krystallkörner (aus Alkohol oder Benzol). Schmilzt unter Zersetzung gegen 154°. Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln. Löslich in Alkalien und Ammoniak mit gelber Farbe; die Lösungen färben sich an der Luft infolge Oxydation rot. — Gibt in alkal. Lösung mit FEHLINGscher Lösung einen schwarzbraunen Niederschlag, der sich beim Erwärmen unter Stickstoff-Entwicklung

auflöst; bei längerem Erhitzen entsteht Cuprooxyd. Liefert bei der Zersetzung in alkal. Lösung dieselben Produkte wie Benzoldiazo-[benzolazo-imino-methyläther]. Bei längerer Einw. eines Gemisches von Eisessig und 50%/$_0$iger Schwefelsäure entsteht neben anderen Produkten Phenol. Liefert mit Dimethylsulfat in alkal. Lösung eine Verbindung $C_{14}H_{15}ON_5$ (Krystalle aus Alkohol; F: 137—138° [Zers.]).

Benzoldiazo - [benzolazo - imino - methyläther] $C_{13}H_{11}ON_5 = C_6H_5\cdot N{:}N\cdot O\cdot C({:}NH)\cdot N{:}N\cdot C_6H_5$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht aus Benzoldiazoniumchlorid oder Benzolnormaldiazotat und Kaliumcyanid in wäßr. Kalilauge in der Kälte (HELLER, MEYER, *B.* **52**, 2289, 2291). — Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 92° (Zers.). Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln. Schwer löslich in konz. Salzsäure, löslich in Ammoniak und in verd. Sodalösung. — Gibt bei der Einw. von Reduktionsmitteln Benzoldiazo-[phenylhydrazino-imino-methyläther] (S. 354). Zersetzt sich beim Erhitzen mit Wasser; beim Erhitzen mit Eisessig und etwas verd. Schwefelsäure entstehen geringe Mengen Phenol und Benzonitril. Bei der Einw. von verd. Natronlauge entstehen Anilin, Benzonitril, Azobenzol, eine Verbindung vom Schmelzpunkt 174—175° (Zers.) und eine Verbindung vom Schmelzpunkt 202—206°. — $NaC_{13}H_{10}ON_5$. Gelbe, bronzeglänzende Blättchen (aus Aceton). F: 209° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol. — $KC_{13}H_{10}ON_5$. Dunkelrote Blättchen (aus Aceton). F: 239° (Zers.). Löslich in Alkohol und Benzol. — Mercurisalz. Krystalle (aus Alkohol). — Weitere Salze: H., M.

Substitutionsprodukte des Diazobenzols.

2 - Chlor - benzol - diazoniumhydroxyd - (1), o - Chlor - benzoldiazoniumhydroxyd $C_6H_5ON_2Cl = C_6H_4Cl\cdot N({\vdots}N)\cdot OH$ *(S. 462).* Bei der Einw. von feuchtem Äther auf das durch Umsetzung von Trinitromethan-kalium mit o-Chlor-benzoldiazoniumacetat entstehende Salz des Trinitromethans erhält man [2-Chlor-benzolazo]-formhydroxamsäure (S. 222) (PONZIO, *G.* **46** II, 57).

4 - Chlor - benzol - diazoniumhydroxyd - (1), p - Chlor - benzoldiazoniumhydroxyd $C_6H_5ON_2Cl = C_6H_4Cl\cdot N({\vdots}N)\cdot OH$ *(S. 463).* — Darstellung von p-Chlor-benzoldiazoniumborfluorid: BART, D. R. P. 281055; *C.* **1915** I, 74; *Frdl.* **12**, 311. — $C_6H_4Cl\cdot N_2\cdot Cl + SbCl_3$. Krystalle. Zersetzt sich langsam beim Kochen mit Wasser unter Bildung von 4.4'-Dichlordiphenyl und geringen Mengen 4-Chlor-phenol (MAY, *Soc.* **101**, 1038). Bei der Einw. von verd. Natronlauge entsteht 4-Chlor-phenylstibonsäure (Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 261825; *C.* **1913** II, 395; *Frdl.* **11**, 1086; H. SCHMIDT, *A.* **421**, 177).

[4-Chlor-benzoldiazo]-[(4-chlor-benzolazo)-imino-methyläther] $C_{13}H_9ON_5Cl_2 = C_6H_4Cl\cdot N{:}N\cdot O\cdot C({:}NH)\cdot N{:}N\cdot C_6H_4Cl$. *B.* Analog Benzoldiazo-[benzolazo-imino-methyläther] (s. o.). — F: 114° (HELLER, MEYER, *B.* **52**, 2291).

2.4 - Dichlor - benzol - diazoniumhydroxyd - (1) $C_6H_4ON_2Cl_2 = C_6H_3Cl_2\cdot N({\vdots}N)\cdot OH$ *(S. 466).* Darstellung des Chlorids durch Diazotieren von 2.4-Dichlor-anilin: BÜLOW, NEBER, *B.* **49**, 2187. — Bei der Einw. von feuchtem Äther auf das durch Umsetzung von Trinitromethan-kalium mit 2.4-Dichlor-benzoldiazoniumacetat entstehende Salz des Trinitromethans erhält man [2.4 - Dichlor - benzolazo] - formhydroxamsäure (PONZIO, *G.* **46** II, 58). Das Sulfat gibt in Eisessig-Lösung mit α-Naphtholäthyläther [2.4-Dichlor-benzol]-⟨1azo4⟩-naphthol-(1)-äthyläther und freies [2.4-Dichlor-benzol]-⟨1azo4⟩-naphthol-(1); bei der Einw. auf Resorcindimethyläther entsteht ausschließlich [2.4-Dichlor-benzol]-⟨1azo4⟩-resorcindimethyläther (K. H. MEYER, IRSCHICK, SCHLÖSSER, *B.* **47**, 1743, 1749, 1750). Das Chlorid liefert mit Cyanessigsäureäthylester bei Gegenwart von Natriumacetat in kalter alkoholischer Lösung die Verbindung $C_{11}H_9O_2N_3Cl_2$ (S. 115, Z. 16 v. o.) (B., N.).

2.5 - Dichlor-benzol - diazoniumhydroxyd - (1) $C_6H_4ON_2Cl_2 = C_6H_3Cl_2\cdot N({\vdots}N)\cdot OH$ *(S. 467).* Das Chlorid gibt mit Cyanessigsäureäthylester in Gegenwart von Natriumacetat in wäßrig-alkoh. Lösung die Verbindung $C_{11}H_9O_2N_3Cl_2$ (S. 115, Z. 14 v. u.) (BÜLOW, NEBER, *B.* **49**, 2196).

3 - Brom - benzol - diazoniumhydroxyd - (1), m - Brom - benzoldiazoniumhydroxyd $C_6H_5ON_2Br = C_6H_4Br\cdot N({\vdots}N)\cdot OH$ *(S. 469).* *B.* Das Sulfat entsteht beim Behandeln von 3-Brom-anilin mit Amylnitrit und konz. Schwefelsäure in Eisessig (K. H. MEYER, IRSCHICK, SCHLÖSSER, *B.* **47**, 1747). — Das Sulfat gibt mit α-Naphtholäthyläther in essigsaurer Lösung [3-Brom-benzol]-⟨1azo4⟩-[naphthol-(1)-äthyläther].

4 - Brom - benzol - diazoniumhydroxyd - (1), p - Brom - benzoldiazoniumhydroxyd $C_6H_5ON_2Br = C_6H_4Br\cdot N({\vdots}N)\cdot OH$ *(S. 469).* *B.* Das Chlorid entsteht aus 4-Brom-anilin und Natriumnitrit in verd. Salzsäure (BART, D. R. P. 250264; *C.* **1912** II, 882; *Frdl.* **10**, 1254). — Absorption einer wäßr. Lösung des Sulfats im Ultraviolett: HANTZSCH, LIFSCHITZ, *B.* **45**, 3012. — Das Chlorid gibt beim Erhitzen mit Natriumarsenit und Alkali 4-Brom-phenylarsonsäure (B.). Das Sulfat liefert mit α-Naphtholäthyläther in Eisessig [4-Brom-benzol]-⟨1azo4⟩-[naphthol-(1)-äthyläther] (K. H. MEYER, IRSCHICK, SCHLÖSSER, *B.* **47**, 1749).

4-Brom-benzol-[diazo-(4-nitro-phenyl)-äther]-(1) $C_{12}H_8O_3N_3Br = C_6H_4Br \cdot N:N \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ *(S. 474)*. Elektrische Leitfähigkeit in 76%igem Aceton bei 0°: DIMROTH, LEICHTLIN, FRIEDEMANN, *B.* **50**, 1537, 1540.

2.4.6-Tribrom-benzol-diazoniumhydroxyd-(1) $C_6H_3ON_2Br_3 = C_6H_2Br_3 \cdot N(\vdots N) \cdot OH$ *(S. 476)*. Durch Umsetzung des Acetats mit Trinitromethan-kalium und Behandlung des entstandenen Trinitromethansalzes mit feuchtem Äther erhält man [2.4.6-Tribrom-benzolazo]-formhydroxamsäure (PONZIO, *G.* **46** II, 59). Das bei der Umsetzung des Acetats mit Phenyldinitromethan-kalium entstehende Produkt gibt bei Behandlung mit feuchtem Äther Benzoyl-[2.4.6-tribrom-phenyl]-diimid (S. 225) (P., MACCIOTTA, *G.* **44** I, 276). Das Sulfat gibt mit α-Naphtholäthyläther in essigsaurer Lösung [2.4.6-Tribrom-benzol]-⟨1azo4⟩-[naphthol-(1)-äthyläther]; reagiert analog mit Resorcindimethyläther (K. H. MEYER, IRSCHICK, SCHLÖSSER, *B.* **47**, 1750). Durch Einw. von 2.4.6-Tribrom-benzoldiazoniumsalz auf Hydrazin-N.N′-dicarbonsäure-diäthylester in Gegenwart von Natriumacetat und etwas Soda erhält man [2.4.6-Tribrom-benzoldiazo]-hydrazin-N.N′-dicarbonsäurediäthylester (Syst. No. 2248) (DIMROTH, DE MONTMOLLIN, *B.* **43**, 2910).

2-Nitro-1-diazo-benzol, o-Nitro-diazobenzol $C_6H_5O_3N_3$.

2-Nitro-benzol-diazoniumhydroxyd-(1), o-Nitro-benzoldiazoniumhydroxyd $C_6H_5O_3N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N(\vdots N) \cdot OH$ *(S. 480)*. *B.* Wärmetönung der Bildung des Chlorids aus 2-Nitro-anilinhydrochlorid und Natriumnitrit in salzsaurer Lösung und bei Gegenwart von Essigsäure: SWIETOSLAWSKI, Ж. **45**, 1761; *C.* **1914** I, 652. Das Sulfat entsteht beim Behandeln von 2-Nitro-anilin mit Amylnitrit und konz. Schwefelsäure in Eisessig (K. H. MEYER, IRSCHICK, SCHLÖSSER, *B.* **47**, 1747). — Wärmetönung der Umwandlung von 2-Nitro-benzol-diazoniumchlorid-(1) in Natrium-[2-nitro-benzolisodiazotat]: Sw., Ж. **45**, 1762; *C.* **1914** I, 652. — 2-Nitro-benzoldiazoniumsalz der 2-Nitro-benzol-sulfinsäure-(1) $C_{12}H_8O_6N_4S = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot O \cdot SO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus 2-Nitro-benzoldiazoniumchlorid und o-nitro-benzolsulfinsaurem Natrium in wäßr. Lösung (CLAASZ, *B.* **44**, 1418). Gelb. Explodiert heftig bei ca. 100°. Schwer löslich in kaltem Wasser mit gelber Farbe, löslich in Alkohol. Elektrische Leitfähigkeit in Alkohol: CL. Verhalten gegen siedendes Wasser und siedenden Alkohol s. u.

2-Nitro-benzol-isodiazohydroxyd-(1), 2-Nitro-benzol-anti-diazohydroxyd-(1) $C_6H_5O_3N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot OH$ *(S. 481)*. *B.* Wärmetönung der Bildung des Natriumsalzes aus 2-Nitro-benzoldiazoniumchlorid und Natronlauge: SWIETOSLAWSKI, Ж. **45**, 1762; *C.* **1914** I, 652. — Kaliumsalz: Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Kalilauge: HANTZSCH, LIFSCHITZ, *B.* **45**, 3030.

Chemisches Verhalten des 2-Nitro-1-diazo-benzols. Beim Einleiten von Schwefeldioxyd in eine Lösung von 2-Nitro-benzoldiazoniumsulfat erhalt man 2-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1)-[2-nitro-phenylhydrazid] (CLAASZ, *B.* **44**, 1417; vgl. LIMPRICHT, *B.* **20**, 1241). Natrium-[2-nitro-benzolisodiazotat] gibt mit Natriumarsenit in heißem Wasser 2-Nitro-phenylarsonsäure (BART, D. R. P. 250264; *C.* **1912** II, 882; *Frdl.* **10**, 1254). 2-Nitro-benzoldiazoniumsulfat gibt mit α-Naphtholäthyläther in Eisessig fast ausschließlich [2-Nitro-benzol]-⟨1azo4⟩-naphthol-(1) (K. H. MEYER, IRSCHICK, SCHLÖSSER, *B.* **47**, 1748). Das 2-Nitro-benzoldiazoniumsalz der 2-Nitro-benzol-sulfinsäure-(1) (s. o.) gibt beim Kochen mit Wasser 2.2′-Dinitro-diphenylsulfon; beim Kochen mit Alkohol treten Nitrobenzol und Acetaldehyd auf (CLAASZ, *B.* **44**, 1419).

2-Nitro-benzoldiazo-[2-nitro-phenylsulfon] $C_{12}H_8O_6N_4S = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ s. S. 225.

3-Nitro-1-diazo-benzol, m-Nitro-diazobenzol $C_6H_5O_3N_3$.

3-Nitro-benzol-diazoniumhydroxyd-(1), m-Nitro-benzoldiazoniumhydroxyd $C_6H_5O_3N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N(\vdots N) \cdot OH$ *(S. 482)*. *B.* Wärmetönung der Bildung des Chlorids aus 3-Nitro-anilinhydrochlorid und Natriumnitrit in salzsaurer Lösung und bei Gegenwart von Essigsäure: SWIETOSLAWSKI, Ж. **45**, 1742; *C.* **1914** I, 652. — Wärmetönung der Umwandlung des Chlorids in Natrium-[3-nitro-benzolisodiazotat]: Sw., Ж. **45**, 1743; *C.* **1914** I, 652. — $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot Cl + 2HCl + SbCl_3$. Blättchen (MAY, *Soc.* **101**, 1039). Unlöslich in Wasser. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser langsam unter Bildung geringer Mengen 3-Nitro-phenol.

3-Nitro-benzol-isodiazohydroxyd-(1), 3-Nitro-benzol-anti-diazohydroxyd-(1) $C_6H_5O_3N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot OH$ *(S. 482)*. *B.* Wärmetönung der Bildung von Natrium-[3-nitro-benzolisodiazotat] aus 3-Nitro-benzoldiazoniumchlorid und Natronlauge: SWIETOSLAWSKI, Ж. **45**, 1743; *C.* **1914** I, 652.

Chemisches Verhalten des 3-Nitro-1-diazo-benzols. 3-Nitro-benzoldiazoniumsulfat gibt mit α-Naphtholäthyläther in Eisessig [3-Nitro-benzol]-⟨1azo4⟩-[naphthol-(1)-äthyläther] und

geringere Mengen [3-Nitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-[naphthol-(1)] (K. H. MEYER, IRSCHICK, SCHLÖSSER, B. 47, 1747). Wärmetönung der Kupplung von 3-Nitro-benzoldiazoniumchlorid mit Natrium-β-naphtholat: SWIETOSLAWSKI, Ж. 45, 1750; C. 1914 I, 652.

4-Nitro-1-diazo-benzol, p-Nitro-diazobenzol $C_6H_5O_3N_3$.

4-Nitro-benzol-diazoniumhydroxyd-(1), p-Nitro-benzoldiazoniumhydroxyd $C_6H_5O_3N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N(:N)\cdot OH$ *(S. 483)*. *B.* Ein Chlorid der Zusammensetzung $4O_2N\cdot C_6H_4\cdot N_2\cdot Cl + HCl$ entsteht beim Zufügen einer Lösung von Nitrosylchlorid in Toluol zu einer Lösung von 4-Nitro-anilin in alkoh. Salzsäure (STRUSZYNSKI, SWIETOSLAWSKI, *C.* 1911 II, 1920). Wärmetönung der Bildung von 4-Nitro-benzoldiazoniumchlorid aus 4-Nitro-anilinhydrochlorid und Natriumnitrit in salzsaurer Lösung und bei Gegenwart von Essigsäure: SWIETOSLAWSKI, *B.* 43, 1768; Ж. 45, 1753; *C.* 1914 I, 652. — Wärmetönung der Umwandlung von 4-Nitro-benzoldiazoniumchlorid in Natrium-[4-nitro-benzolisodiazotat] durch Natronlauge: Sw., *B.* 43, 1769; Ж. 45, 1755; *C.* 1914 I, 652.

4-Nitro-benzoldiazoniumsalze. Chlorid $O_2N\cdot C_6H_4\cdot N_2\cdot Cl$ *(S. 484)*. Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Wasser: HANTZSCH, LIFSCHITZ, *B.* 45, 3012. Wärmetönung der Auflösung in Wasser: SWIETOSLAWSKI, *B.* 43, 1769. — 4-Nitro-benzoldiazonium-borfluorid. *B.* Aus 4-Nitro-benzoldiazoniumchlorid und borfluorwasserstoffsaurem Natrium (BART, D. R. P. 281055; *C.* 1915 I, 74; *Frdl.* 12, 311). Fast farblose Nadeln. Löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther. — Salze der Naphthalin-sulfonsäure-(2): $O_2N\cdot C_6H_4\cdot N_2\cdot O_3S\cdot C_{10}H_7$. Explosiv; sehr leicht löslich in Wasser; läßt sich aus wäßr. Lösungen nicht aussalzen (WITT, *C.* 1913 II, 916; D. R. P. 264268; *C.* 1913 II, 1183; *Frdl.* 11, 370). — $O_2N\cdot C_6H_4\cdot N_2\cdot O_3S\cdot C_{10}H_7 + NaO_3S\cdot C_{10}H_7 + H_2O$ („Paranil A"). Citronengelbe Nadeln (aus Wasser) (W.). Löslich in kaltem Wasser zu ca. 5%, leichter in heißem Wasser mit neutraler Reaktion. Lichtempfindlich, im Dunkeln haltbar. Nicht explosiv. Bleibt bei kurzem Erhitzen auf 100° oder beim Erhitzen der wäßr. Lösung auf 80° unverändert.

4-Nitro-benzol-isodiazohydroxyd-(1), 4-Nitro-benzol-anti-diazohydroxyd $C_6H_5O_3N_3 = \begin{matrix} O_2N\cdot C_6H_4\cdot N \\ \| \\ N\cdot OH \end{matrix}$ *(S. 485)*. *B.* Wärmetönung der Bildung von Natrium-[4-nitro-benzolisodiazotat] aus 4-Nitro-benzoldiazoniumchlorid und Natronlauge: SWIETOSLAWSKI, *B.* 43, 1769; Ж. 45, 1755; *C.* 1914 I, 652. — Ultraviolettes Absorptionsspektrum des freien 4-Nitro-benzolisodiazohydroxyds in Äther und des Kaliumsalzes in Kalilauge: HANTZSCH, LIFSCHITZ, *B.* 45, 3030. — Wärmetönung der Überführung von Natrium-[4-nitro-benzol-isodiazotat] in 4-Nitro-phenylnitrosamin: Sw., *B.* 43, 1771; Ж. 45, 1758; *C.* 1914 I, 652.

4-Nitro-phenylnitrosamin $C_6H_5O_3N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot NO$ *(S. 486)*. *B.* Wärmetönung der Bildung aus Natrium-[4-nitro-benzolisodiazotat]: SWIETOSLAWSKI, *B.* 43, 1771; Ж. 45, 1758; *C.* 1914 I, 652. — Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Chloroform: HANTZSCH, LIFSCHITZ, *B.* 45, 3030.

Chemisches Verhalten des 4-Nitro-1-diazo-benzols. 4-Nitro-benzoldiazoniumchlorid liefert mit Natriumhypochlorit in sodaalkalischer Lösung 4.4'-Dinitro-diazoaminobenzol (FORSTER, *Soc.* 107, 265). Gibt mit Chloramin in sodaalkalischer Lösung 4-Nitro-1-azidobenzol und unreines 4.4'-Dinitro-diazoaminobenzol (F., *Soc.* 107, 264). Beim Umsetzen von 4-Nitro-benzoldiazoniumchlorid mit einer alkal. Arsenit-Lösung erhält man 4-Nitro-phenyl-arsonsäure (BART, *A.* 429, 66, 95; D. R. P. 250264; *C.* 1912 II, 882; *Frdl.* 10, 1257; JACOBS, HEIDELBERGER, ROLF, *Am. Soc.* 40, 1584); daneben entsteht wenig Nitrobenzol (GUTMANN, *B.* 45, 824). 4-Nitro-phenyl-arsonsäure erhält man auch beim Behandeln von Natrium-4-nitro-benzolisodiazotat mit Natriumarsenit in schwach alkal. Lösung bei 20° (B., *A.* 429, 110). 4-Nitro-1-diazo-benzol gibt mit 2.3-Dimethyl-butadien-(1.3) in Essigsäure α-[4-Nitro-benzolazo]-β.γ-dimethyl-α.γ-butadien (S. 225) (K. H. MEYER, *B.* 52, 1473, 1474); reagiert analog mit Pentadien-(1.3) (M.) und mit Isopren (M., IRSCHICK, SCHLÖSSER, *B.* 47, 1754). 4-Nitro-1-diazo-benzol gibt mit Äthylvinyläther in Eisessig eine Verbindung $C_8H_7O_3N_3$ [ziegelrotes Pulver oder orangerote Nadeln; F: ca. 180° (Zers.)] (M., LENHARDT, *A.* 398, 70). Liefert mit α-Äthoxy-styrol in Eisessig eine rote Verbindung, die mit alkoh. Kalilauge eine tiefviolette Färbung gibt (M., L.). Liefert mit α-Naphtholmethyläther in essigsaurer Lösung [4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-[naphthol-(1)-methyläther]; reagiert analog mit Resorcindimethyläther und Phloroglucintrimethyläther (M., L., *A.* 398, 77, 78) sowie mit Äthern von Phenol-Homologen mit freier o- und p-Stellung (v. AUWERS, MICHAELIS, *B.* 47, 1281, 1289; v. AU., BORSCHE, *B.* 48, 1722). Wärmetönung der Kupplung von 4-Nitro-1-diazo-benzol mit β-Naphthol: SWIETOSLAWSKI, *B.* 43, 1772; Ж. 45, 1760; *C.* 1914 I, 652. Beim Kuppeln mit Thiophenol in alkal. Lösung erhält man neben 4-Nitro-benzol-diazothiophenyläther-(1) *(Hptw. Bd. XVI, S. 494)* geringe Mengen eines Produkts, das beim Kochen mit Methyljodid in alkoh. Kalilauge [4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-thiophenolmethyläther liefert (FOX, POPE, *Soc.* 101, 1502). 4-Nitro-benzoldiazoniumchlorid gibt mit symm. Diformylhydrazin in verd. Natronlauge 1-[4-Nitro-phenyl]-tetrazol (DIMROTH, DE MONTMOLLIN, *B.* 43, 2908). Liefert mit Acethydrazid bei Gegenwart von Natriumacetat in der Kälte [4-Nitro-benzoldiazo]-[β-acetyl-

hydrazin] (Syst. No. 2248); analog entsteht bei der Einw. auf symm. Diacetylhydrazin [4-Nitro-benzoldiazo]-[α.β-diacetyl-hydrazin] (Syst. No. 2248) (D., DE M., *B.* **43**, 2909, 2912). 4-Nitro-1-diazo-benzol gibt mit β-Äthoxy-crotonsäureäthylester in Essigsäure [4-Nitro-benzolazo]-acetessigsäureäthylester (S. 143) (K. H. MEYER, LENHARDT, *A.* **398**, 69). Mit Natronlauge neutralisierte 4-Nitro-benzoldiazoniumchlorid-Lösung gibt mit 4-nitro-phenyl-arsinigsaurem Natrium Bis-[4-nitro-phenyl]-arsinsäure (BART, *A.* **429**, 102; D. R. P. 250264; *C.* **1912** II, 882; *Frdl.* **10**, 1257). Umsetzung von 4-Nitro-1-diazo-benzol mit 4-nitro-phenyl-arsinigsaurem Magnesium bei Gegenwart von Kupferpulver: B., D. R. P. 254092; *C.* **1913** I, 196; *Frdl.* **11**, 1030. Natrium-[4-nitro-benzolisodiazotat] gibt mit Bis-[4-nitro-phenyl]-hydroxyarsin in verd. Natronlauge bei 75—80° Tris-[4-nitro-phenyl]-arsinoxyd oder dessen Hydrat (B., D. R. P. 254345; *C.* **1913** I, 196; *Frdl.* **10**, 1258).

Verwendung. Zur Darstellung haltbarer p-Nitro-diazobenzol-Präparate vgl. WITT, *C.* **1913** II, 916; D. R. P. 264268; *C.* **1913** II, 1183; *Frdl.* **11**, 370; CASSELLA & Co., D. R. P. 281098; *C.* **1915** I, 105, *Frdl.* **12**, 310.

4-Nitro-benzol-diazomethyläther-(1) $C_7H_7O_3N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot O \cdot CH_3$ *(S. 492).* Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Alkohol: HANTZSCH, LIFSCHITZ, *B.* **45**, 3030. Elektrische Leitfähigkeit in 76%igem Aceton bei 0°: DIMROTH, LEICHTLIN, FRIEDEMANN, *B.* **50**, 1537, 1540.

4-Chlor-3-nitro-benzol-diazoniumhydroxyd-(1) $C_6H_4O_3N_3Cl = O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot N(\vdots N) \cdot OH$. *B.* Die Salze entstehen beim Diazotieren von 4-Chlor-3-nitro-anilin in stark salzsaurer oder schwefelsaurer Lösung (MORGAN, PORTER, *Soc.* **107**, 652). — Die Salze sind nur in stark sauren Lösungen haltbar; beim Verdünnen, teilweisen Neutralisieren oder beim Zusatz von Natriumacetat entsteht 2-Nitro-4-diazo-phenol. — Chlorid und Sulfat scheiden sich beim Zufügen von Alkohol und Äther zu den sauren Lösungen in Form farbloser Krystalle aus.

2.6-Dichlor-4-nitro-benzol-diazoniumhydroxyd-(1) $C_6H_3O_3N_3Cl_2 = O_2N \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot N(\vdots N) \cdot OH$. — Nitrat. *B.* Beim Einleiten von Stickoxyden in eine Suspension von 2.6-Dichlor-4-nitro-anilin in Salpetersäure (D: 1,38) bei 0° (KÖRNER, CONTARDI, *R. A. L.* [5] **22** I, 826). Explosiv. Ziemlich schwer löslich in Wasser.

2.4-Dinitro-benzol-diazoniumhydroxyd-(1) $C_6H_4O_5N_4 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot N(\vdots N) \cdot OH$ *(vgl. S. 493).* *B.* Das Nitrat entsteht beim Einleiten von Stickoxyden in ein Gemisch aus gleichen Teilen 2.4-Dinitro-anilin und Salpetersäure (D: 1,48) (KÖRNER, CONTARDI, *R. A. L.* [5] **23** I, 634). Das Sulfat entsteht beim Behandeln von 2.4-Dinitro-anilin mit Nitrosylschwefelsäure und konz. Schwefelsäure (Höchster Farbw., D. R. P. 266944; *C.* **1913** II, 1905; *Frdl.* **11**, 1033) oder mit Amylnitrit und konz. Schwefelsäure in Eisessig (K. H. MEYER, IRSCHICK, SCHLÖSSER, *B.* **47**, 1747). — Beim Aufbewahren einer Lösung des Sulfats in Eisessig entsteht eine Verbindung $C_{18}H_{12}O_{10}N_{10}$ (s. u.) (M., I., SCH., *B.* **47**, 1754). Beim Behandeln des Sulfats mit Sodalösung in der Kälte erhält man 5-Nitro-phenol-diazoniumhydroxyd-(2) und ein gelbes, in Alkalien unlösliches Produkt, das sich zwischen 64° und 80° zersetzt (MORGAN, EVENS, *Soc.* **115**, 1137). Das Nitrat gibt mit Kupfersulfat und Natriumnitrit in wäßr. Lösung 1.2.4-Trinitro-benzol und etwas 2.4-Dinitro-phenol (K., C.). Das Sulfat liefert in schwefelsaurer Lösung mit Natriumarsenit 2.4-Dinitro-phenylarsonsäure (H. F., D. R. P. 266944). Das Sulfat liefert mit Anisol in Eisessig [2.4-Dinitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-anisol; reagiert analog mit Phenetol und mit Resorcindiäthyläther, während man bei der Einw. auf Phenyl-α-naphthyl-äther [2.4-Dinitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-[naphthol-(1)-phenyläther] und freies [2.4-Dinitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-naphthol-(1) erhält (M., I., SCH., *B.* **47**, 1747, 1750). Reaktion des Sulfats mit Furfuralkohol: M., I., SCH., *B.* **47**, 1753.

Verbindung $C_{18}H_{12}O_{10}N_{10}$. *B.* Beim Aufbewahren einer Lösung von 2.4-Dinitrobenzoldiazoniumsulfat in Eisessig (K. H. MEYER, IRSCHICK, SCHLÖSSER, *B.* **47**, 1754). — Rote Prismen (aus Nitrobenzol). Schmilzt oberhalb 280°. Löslich in alkoh. Lauge mit tiefblauer Farbe.

Derivat des Schwefelanalogons des Diazobenzols.

Benzoldiazo-thiotriphenylmethyläther, Triphenylmethyl-[thiodiazobenzol] $C_{25}H_{20}N_2S = C_6H_5 \cdot N_2 \cdot S \cdot C(C_6H_5)_3$. *B.* Beim Zufügen von Benzoldiazoniumchlorid-Lösung zu einer gesättigten Lösung von Triphenylthiocarbinol in Alkohol (VORLÄNDER, MITTAG, *B.* **52**, 423). — Gelbe Blättchen (aus Benzol + Petroläther). F: 108°. Unlöslich in Alkalilaugen. — Spaltet bei Einw. von kalter konzentrierter Salzsäure allmählich Benzoldiazoniumchlorid ab. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe. Gibt mit alkoh. Silbernitrat-Lösung eine schwarzbraune Fällung.

2. Diazo-Verbindungen $C_7H_8ON_2$.

1. ***2-Diazo-toluol, o-Diazo-toluol*** $C_7H_8ON_2$.

o-Toluoldiazoniumhydroxyd $C_7H_8ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(\vdots N) \cdot OH$ *(S. 495).* *B.* Wärmetönung der Bildung des Chlorids aus o-Toluidinhydrochlorid und Natriumnitrit in salzsaurer Lösung: SWIETOSLAWSKI, Ж. **43**, 1078; *B.* **44**, 2439. Das Sulfat entsteht beim

Zufügen einer Lösung von Nitrosylchlorid in Toluol zu einer Lösung von o-Toluidin in alkoh. Schwefelsäure (STRUSZYNSKI, Sw., *C.* **1911 II**, 1920). — Wärmetönung der Neutralisation von o-Toluoldiazoniumhydroxyd mit Salzsäure: Sw., Ж. **43**, 1064; *B.* **44**, 2430. Wärmetönung der Umwandlung von o-Toluoldiazoniumchlorid in Natrium-o-toluolnormaldiazotat: Sw., Ж. **43**, 1078; *B.* **44**, 2439. — $CH_3\cdot C_6H_4\cdot N_2\cdot Cl + SbCl_3$. Krystalle (MAY, *Soc.* **101**, 1038). Unlöslich in Wasser.

o-Toluol-normaldiazohydroxyd, o-Toluol-syn-diazohydroxyd $C_7H_8ON_2$ = $\begin{matrix}CH_3\cdot C_6H_4\cdot N\\ HO\cdot \overset{\|}{N}\end{matrix}$ *(S. 496)*. Wärmetönung der Bildung des Natriumsalzes aus o-Toluoldiazoniumchlorid: SWIETOSLAWSKI, Ж. **43**, 1078; *B.* **44**, 2439.

Chemisches Verhalten des o-Diazotoluols. Aus einer mit Natriumacetat versetzten Lösung von o-Toluoldiazoniumchlorid scheiden sich nach einiger Zeit 3.5-Bis-o-toluolazo-2-oxy-toluol und geringe Mengen 5-o-Toluolazo-2-oxy-toluol aus (PONZIO, *G.* **43** I, 562). Geschwindigkeit der Zersetzung von o-Toluoldiazoniumchlorid in Gegenwart von Cuprochlorid: HELLER, TISCHNER, *B.* **44**, 255. Bei der Einw. von feuchtem Äther auf das durch Umsetzung von o-Toluoldiazoniumacetat mit Trinitromethan-kalium entstehende o-Toluoldiazoniumsalz des Trinitromethans erhält man 3-Nitro-2-oxy-toluol (PONZIO, *G.* **46** II, 60). Wärmetönung der Kupplung von o-Toluoldiazoniumchlorid mit Natrium-β-naphtholat: SWIETOSLAWSKI, Ж. **43**, 1078; *B.* **44**, 2439.

o-Toluoldiazo-[o-tolylhydrazino-imino-methyläther] $C_{15}H_{17}ON_5 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot O\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Durch Reduktion von o-Toluoldiazo-[o-toluolazo-imino-methyläther] (s. u.) mit Phenylhydrazin in kaltem Alkohol (HELLER, MEYER, *B.* **52**, 2294). — Krystalle (aus Alkohol oder Benzol). F: 150° (Zers.). Leicht löslich in Aceton, schwerer in Äther und Benzol. Schwer löslich in Natronlauge mit gelber Farbe.

o-Toluoldiazo-[o-toluolazo-imino-methyläther] $C_{15}H_{15}ON_5 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot O\cdot C(:NH)\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Analog Benzoldiazo-[benzolazo-imino-methyläther] (S. 355). — Blaustichigrote Säulen (aus Alkohol). F: 100° (Zers.) (HELLER, MEYER, *B.* **52**, 2291). — Gibt bei der Reduktion mit Phenylhydrazin in kaltem Alkohol o-Toluoldiazo-[o-tolylhydrazino-imino-methyläther] (s. o.).

5-Nitro-2-diazo-toluol $C_7H_7O_3N_3$.

5-Nitro-toluol-diazoniumhydroxyd-(2) $C_7H_7O_3N_3$, Formel I *(S. 499)*. Durch Umsetzung von 5-Nitro-toluol-diazoniumsulfat-(2) mit Phenyldinitromethan-kalium bei Gegenwart von Natriumacetat in wäßr. Lösung und Behandeln des Reaktionsprodukts mit feuchtem Äther erhält man Benzoyl-[4-nitro-2-methyl-phenyl]-diimid (PONZIO, MACCIOTTA, *G.* **44** I, 273).

I. CH_3; $\cdot N(:N)\cdot OH$; $O_2N\cdot$ II. CH_3; $-N$; $\ddot{N}\cdot OH$; $O_2N\cdot$

5-Nitro-toluol-isodiazohydroxyd-(2), 5-Nitro-toluol-anti-diazohydroxyd-(2) $C_7H_7O_3N_3$, Formel II *(vgl. S. 499)*. *B.* Das Kaliumsalz entsteht aus 6-Nitroso-3-nitro-toluol und aus 2.5-Dinitro-toluol durch Einw. von Hydroxylamin in methylalkoholischer Kalilauge (MEISENHEIMER, HESSE, *B.* **52**, 1175, 1176). Das Natriumsalz entsteht beim Eintragen einer Lösung von 5-Nitro-toluol-diazoniumchlorid-(2) in 18%ige Natronlauge bei 50—60° (M., H., *B.* **52**, 1177). — Das Kaliumsalz gibt beim Ansäuern der wäßr. Lösung fast farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 123°, die sich beim Aufbewahren rasch zersetzen und beim Umkrystallisieren aus Alkohol 6-Nitroso-3-nitro-toluol liefern. — Natriumsalz. Gelbe, sehr explosive Krystalle (aus Methanol). — $KC_7H_6O_3N_3 + H_2O$. Gelbe Nadeln (aus Methanol). Färbt sich bei 150° hellgelb, schmilzt unter Zersetzung bei 202°. Wird an der Luft orange. Leicht löslich in Wasser und Alkohol mit roter Farbe.

2. ***4-Diazo-toluol, p-Diazo-toluol*** $C_7H_8ON_2$.

p-Toluoldiazoniumhydroxyd $C_7H_8ON_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N(:N)\cdot OH$ *(S. 501)*. *B.* Wärmetönung der Bildung des Chlorids aus p-Toluidinhydrochlorid und Natriumnitrit in salzsaurer Lösung: SWIETOSLAWSKI, Ж. **43**, 1076; *B.* **44**, 2438. Das Sulfat entsteht beim Zufügen einer Lösung von Nitrosylchlorid in Toluol zu einer Lösung von p-Toluidin in alkoh. Schwefelsäure (STRUSZYNSKI, Sw., *C.* **1911 II**, 1920). — Wärmetönung der Neutralisation von p-Toluoldiazoniumhydroxyd: Sw., Ж. **43**, 1064; *B.* **44**, 2431. Wärmetönung der Umwandlung von p-Toluoldiazoniumchlorid in Natrium-p-toluolnormaldiazotat durch Natronlauge: Sw., Ж. **43**, 1066, 1074; *B.* **44**, 2432, 2436. — $C_7H_7\cdot N_2\cdot Cl + SbCl_3$. Krystalle. Unlöslich in Wasser (MAY, *Soc.* **101**, 1038).

p-Toluol-normaldiazohydroxyd, p-Toluol-syn-diazohydroxyd $C_7H_8ON_2$ = $\begin{matrix}CH_3\cdot C_6H_4\cdot N\\ HO\cdot \overset{\|}{N}\end{matrix}$ *(S. 502)*. Wärmetönung der Bildung von Natrium-p-toluolnormaldiazotat aus p-Toluoldiazoniumchlorid und Natronlauge: SWIETOSLAWSKI, Ж. **43**, 1066, 1074; *B.* **44**, 2432, 2436.

Chemisches Verhalten des p-Diazotoluols. Geschwindigkeit der Umsetzung von p-Toluoldiazoniumchlorid mit Cuprochlorid und Salzsäure unter verschiedenen Reaktionsbedingungen: HELLER, TISCHNER, *B.* **44**, 255; WAENTIG, THOMAS, *B.* **46**, 3931. Eine mit Natronlauge neutralisierte p-Toluoldiazoniumchlorid-Lösung gibt mit Natriumarsenit beim Erhitzen p-Tolylarsonsäure (BART, D. R. P. 250264; *C.* **1912** II, 882; *Frdl.* **10**, 1256). Das durch Umsetzung von p-Toluoldiazoniumacetat mit Trinitromethan-kalium erhaltene Salz des Trinitromethans gibt bei Behandlung mit feuchtem Äther p-Toluolazo-formhydroxamsäure (S. 229) (PONZIO, *G.* **46** II, 57). Wärmetönung der Kupplung von p-Toluoldiazoniumchlorid mit Natrium-β-naphtholat: SWIETOSLAWSKI, Ж. **43**, 1077; *B.* **44**, 2438. p-Toluoldiazoniumchlorid gibt bei Einw. auf Acethydrazid in alkalischer oder essigsaurer Lösung und Behandlung des Reaktionsprodukts mit Natronlauge 1-p-Tolyl-5-methyl-tetrazol (DIMROTH, DE MONTMOLLIN, *B.* **43**, 2911). Durch Einw. von p-Toluoldiazoniumchlorid auf symm. Diacetylhydrazin in sodaalkalischer Lösung erhält man p-Toluoldiazo-[$\alpha.\beta$-diacetyl-hydrazin] (Syst. No. 2248) (D., DE M., *B.* **43**, 2909). p-Toluoldiazoniumchlorid liefert mit Semicarbazid in essigsaurer Lösung 2(?)-[p-Toluoldiazo]-semicarbazid (D., DE M., *B.* **43**, 2914).

p-Toluoldiazo-[p-toluolazo-imino-methyläther] $C_{15}H_{15}ON_5 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot O \cdot C(:NH) \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Analog Benzoldiazo-[benzolazo-imino-methyläther] (S. 355). — Rote Krystalle (aus Alkohol und etwas Wasser). F: 111° (Zers.) (HELLER, MEYER, *B.* **52**, 2290).

p-Toluoldiazo-[p-toluolazo-anilinoformylimino-methyläther] $C_{22}H_{20}O_2N_6 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot O \cdot C(:N \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus der vorangehenden Verbindung und Phenylisocyanat in Äther (HELLER, MEYER, *B.* **52**, 2291). — Schwach orangegelbe Krystalle (aus Benzol). F: 148° (Zers.). Leicht löslich in Chloroform, Eisessig und Aceton, schwerer in Alkohol. Löslich in warmer Natronlauge. Die gelbe Lösung in konz. Schwefelsäure wird bei Zusatz von Wasser dunkelrot.

2-Nitro-toluol-diazoniumhydroxyd-(4) $C_7H_7O_3N_3$, s. nebenstehende Formel (*vgl. S. 506*). Durch Umsetzung von 2-Nitro-toluol-diazoniumsulfat-(4) mit Phenyldinitromethan-kalium bei Gegenwart von Natriumacetat und Behandlung des Reaktionsprodukts mit feuchtem Äther erhält man Benzoyl-[3-nitro-4-methyl-phenyl]-diimid (PONZIO, MACCIOTTA, *G.* **44** I, 274).

[Formel: CH_3; $\cdot NO_2$; $N(:N) \cdot OH$]

3-Nitro-4-diazo-toluol $C_7H_7O_3N_3$.

3-Nitro-toluol-isodiazohydroxyd-(4), 3-Nitro-toluol-anti-diazohydroxyd-(4) $C_7H_7O_3N_3$, s. nebenstehende Formel (*S. 506*). *B.* Man diazotiert 3-Nitro-4-amino-toluol, fällt mit Naphthalin-disulfonsäure-(1.5) und behandelt den Niederschlag mit Natronlauge (Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D. R. P. 292118; *C.* **1916** I, 1211; *Frdl.* **13**, 472).

[Formel: NO_2; $CH_3 \cdot$; $\cdot N$; $N \cdot OH$]

Verbindung $C_{14}H_{11}O_6N_5$ (wahrscheinlich [2-Nitro-4-methyl-benzolazo]-phenyldinitromethan). Zur Konstitution vgl. PONZIO, *G.* **39** II, 537. — *B.* Durch Umsetzung von 3-Nitro-toluol-diazoniumsulfat-(4) mit Phenyldinitromethan-kalium bei Gegenwart von Natriumacetat (PONZIO, MACCIOTTA, *G.* **44** I, 271). — Gelber amorpher Niederschlag. F: 67° (Zers.). Schwer löslich in Alkohol, löslich in Äther. Unlöslich in Alkalien. — Zersetzt sich beim Erwärmen mit Wasser unter Bildung von Stickoxyden. Oxydiert Alkohol in der Wärme zu Acetaldehyd. Liefert beim Behandeln mit feuchtem Äther Benzoyl-[2-nitro-4-methyl-phenyl]-diimid.

3. ***ω-Diazo-toluol*** $C_7H_8ON_2$.

ω-Toluol-anti(?)-diazohydroxyd $C_7H_8ON_2 = \begin{matrix} C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N \\ N \cdot OH \end{matrix}$ (?) (*S. 507*). — Natriumsalz, Natriumbenzylisodiazotat $NaC_7H_7ON_2$. *B.* Bei der Reduktion von Benzylnitramin durch kurze Behandlung mit Aluminium und verd. Natronlauge (THIELE, *A.* **376**, 257). Zersetzt sich beim Erhitzen im Kohlendioxyd-Strom unter lebhafter Gasentwicklung (TH., *A.* **376**, 255). Gibt bei der Oxydation mit Kaliumferricyanid und verd. Natronlauge Benzylnitramin (TH., *A.* **376**, 256). Liefert bei der Reduktion mit Aluminium und verd. Natronlauge Benzylhydrazin (TH., *A.* **376**, 255). Gibt bei Einw. von verd. Schwefelsäure Benzylalkohol und anscheinend etwas Dibenzyläther (TH., *A.* **376**, 255). — Kupfersalz. Violett (TH., *A.* **376**, 257).

3. Diazo-Verbindungen $C_8H_{10}ON_2$.

1. ***m-Xylol-diazoniumhydroxyd-(4)*** $C_8H_{10}ON_2$, s. nebenstehende Formel (*S. 507*). Durch Umsetzung des Sulfats mit Phenyldinitromethan-kalium in Gegenwart von Natriumacetat und Behandlung des Reaktionsprodukts mit feuchtem Äther erhält man Benzoyl-[2.4-dimethyl-phenyl]-diimid (PONZIO, MACCIOTTA, *G.* **44** I, 275).

[Formel: CH_3; $\cdot CH_3$; $N(:N) \cdot OH$]

2. ***2-Diazo-p-xylol*** $C_8H_{10}ON_2$.

3.5-Dinitro-p-xylol-diazoniumhydroxyd-(2) $C_8H_8O_5N_4$, s. nebenstehende Formel. — Perbromid $(CH_3)_2C_6H(NO_2)_2\cdot N_2\cdot Br_3$. *B.* Man trägt 5-Amino-p-xylol-sulfonsäure-(2) in auf —5° abgekühlte Salpetersäure (D: 1,52) ein und versetzt die Lösung des entstandenen Nitramins erst mit Natriumnitrit-Lösung, dann mit Brom-Kalium-bromid-Lösung (FRIES, NOLL, *A.* **389**, 371). Rot. Geht beim Aufbewahren, besonders im Sonnenlicht, in 3-Brom-2.6-dinitro-1.4-dimethyl-benzol über. Gibt beim Erwärmen mit Alkohol 5.6-Dibrom-2-nitro-1.4-dimethyl-benzol. Liefert bei der Einw. von wäßr. Ammoniak 3.5-Dinitro-2-azido-1.4-dimethyl-benzol.

CH₃ · N(:N)·OH · O₂N · NO₂ · CH₃

4. Diazo-Verbindungen $C_9H_{12}ON_2$.

1. ***Pseudocumol-diazoniumhydroxyd-(5)*** $C_9H_{12}ON_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 508)*. Ultraviolettes Absorptionsspektrum einer wäßr. Lösung von Pseudocumol-diazoniumsulfat-(5): HANTZSCH, LIFSCHITZ, *B.* **45**, 3012. — Das Chlorid liefert bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure 2.4.5-Trimethyl-phenylhydrazin und Pseudocumol (FRANZEN, ONSAGER, FAERDEN, *J. pr.* [2] **97**, 351).

CH₃ · CH₃ · HO·(N:)N · CH₃

2. ***Mesitylen-diazoniumhydroxyd-(2)*** $C_9H_{12}ON_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 509)*. Das Chlorid liefert bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure 2.4.6-Trimethyl-phenylhydrazin und Mesitylen (FRANZEN, ONSAGER, FAERDEN, *J. pr.* [2] **97**, 350).

CH₃ · N(:N)·OH · CH₃ · CH₃

2. Monodiazo-Verbindungen $C_nH_{2n-12}ON_2$.

Diazo-Verbindungen $C_{10}H_8ON_2$.

1. ***1-Diazo-naphthalin, α-Diazo-naphthalin*** $C_{10}H_8ON_2 = C_{10}H_7\cdot N_2\cdot OH$.

α-Naphthalindiazoniumhydroxyd $C_{10}H_8ON_2 = C_{10}H_7\cdot N(:N)\cdot OH$ *(S. 510)*. *B.* Das Chlorid entsteht bei der Einw. von Chloroform auf 1-Nitrosohydroxylamino-naphthalin (Syst. No. 2219) bei Zimmertemperatur im Dunkeln (BAUDISCH, FÜRST, *B.* **45**, 3428). — Chlorid $C_{10}H_7\cdot N_2\cdot Cl$. Gelbe Nadeln. F: 95° (B., F.). Absorptionsspektrum der Lösung in Wasser oder verd. Säure im sichtbaren und ultravioletten Gebiet: HANTZSCH, LIFSCHITZ, *B.* **45**, 3013. — $C_{10}H_7\cdot N_2\cdot Cl + SbCl_3 + HCl$. Brauner, amorpher Niederschlag. Liefert beim Kochen mit Wasser geringe Mengen α-Naphthol und α-Chlor-naphthalin, neben anderen Produkten (MAY, *Soc.* **101**, 1039).

2. ***2-Diazo-naphthalin, β-Diazo-naphthalin*** $C_{10}H_8ON_2$.

β-Naphthalindiazoniumhydroxyd $C_{10}H_8ON_2 = C_{10}H_7\cdot N(:N)\cdot OH$ *(S. 511)*. — $C_{10}H_7\cdot N_2\cdot Cl + SbCl_3 + HCl$ (MAY, *Soc.* **101**, 1039).

1-Chlor-naphthalin-diazoniumhydroxyd-(2) $C_{10}H_7ON_2Cl = C_{10}H_6Cl\cdot N(:N)\cdot OH$ *(vgl. S. 513)*. — Dichloridjodid $C_{10}H_6Cl\cdot N_2\cdot Cl_2I$. *B.* Beim Diazotieren von 1-Nitro-naphthylamin-(2) in salzsaurer Lösung und nachfolgenden Umsetzen mit Kaliumjodid oder Jodmonochlorid (MASCARELLI, MARTINELLI, *G.* **45** II, 205; *R. A. L.* [5] **24** II, 29). Goldgelbe Schuppen (aus Salzsäure). F: 148—149° (Zers.). Unlöslich in Äther und kaltem Wasser, löslich in Alkohol, Natriumchlorid-Lösung und Salzsäure. Zersetzt sich beim Behandeln mit verd. Alkali, beim Kochen mit Wasser oder Alkohol.

1-Nitro-naphthalin-diazoniumhydroxyd-(2) $C_{10}H_7O_3N_3 = O_2N\cdot C_{10}H_6\cdot N(:N)\cdot OH$ *(S. 513)*. *B.* Das Sulfat entsteht beim Diazotieren von 1-Nitro-naphthylamin-(2) in schwefelsaurer Lösung mit Natriumnitrit (FRIEDLAENDER, LITTNER, *B.* **48**, 330). — Das Chlorid liefert in salzsaurer Lösung beim Behandeln mit Jodmonochlorid das Dichloridjodid des 1-Chlor-naphthalin-diazoniumhydroxyds-(2) (s. o.), beim Behandeln mit Kaliumjodid außerdem 1-Chlor-2-jod-naphthalin (MASCARELLI, MARTINELLI, *G.* **45** II, 205; *R. A. L.* [5] **24** II, 28).

3. Monodiazo-Verbindungen $C_nH_{2n-16}ON_2$.

Fluoren-diazoniumhydroxyd-(2) $C_{13}H_{10}ON_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 514)*. — Absorptionsspektrum des Chlorids in Wasser im sichtbaren und ultravioletten Gebiet: HANTZSCH, LIFSCHITZ, *B.* **45**, 3013.

CH₂ · (N:N)·OH

4. Monodiazo-Verbindungen $C_nH_{2n-34}ON_2$.

[4-Diazo-phenyl]-di-α-naphthyl-methan $C_{27}H_{20}ON_2 = (C_{10}H_7)_2CH\cdot C_6H_4\cdot N(:N)\cdot OH$. — Sulfat. *B.* Beim Behandeln von schwefelsaurem [4-Amino-phenyl]-di-α-naphthyl-methan in Eisessig mit Amylnitrit (MAGIDSON, Ж. 47, 1309; *C.* 1916 II, 129). Gelbliches krystallinisches Pulver. Zersetzt sich oberhalb 100°. Färbt sich an der Luft kirschrot. Beim Kochen mit Schwefelsäure + Essigsäure entsteht [4-Oxy-phenyl]-di-α-naphthyl-methan. Beim Kuppeln mit β-Naphthol entsteht ein roter Farbstoff.

B. Bisdiazo(Tetrazo)-Verbindungen.

1. Bisdiazo-Verbindungen $C_nH_{2n-6}O_2N_4$.

Benzol-bis-diazoniumhydroxyd-(1.4) $C_6H_6O_2N_4 = C_6H_4[N(:N)\cdot OH]_2$ *(S. 515)*. — Perchlorat. *B.* Aus salzsaurem p-Phenylendiamin, Überchlorsäure und Natriumnitrit in Wasser unter Kühlung (HOFMANN, ROTH, HÖBOLD, METZLER, *B.* 43, 2628). Blaßgelbe Nadeln. Schwer löslich. Äußerst explosiv.

2. Bisdiazo-Verbindungen $C_nH_{2n-12}O_2N_4$.

Naphthalin-bis-diazoniumhydroxyd-(2.7) $C_{10}H_8O_2N_4 = C_{10}H_6[N(:N)\cdot OH]_2$. *B.* Das Sulfat entsteht beim Behandeln von 2.7-Diamino-naphthalin mit Nitrosylschwefelsäure in starker Schwefelsäure (MORGAN, MICKLETHWAIT, *Soc.* 97, 2558). — Sulfat $C_{10}H_6(N_2\cdot O\cdot SO_3H)_2$. Gelbe Krystalle mit 0,5 C_2H_6O (aus Alkohol + Äther). Leicht löslich in Wasser. Liefert in wäßr. Lösung mit Natriumazid 2.7-Bis-azido-naphthalin. — Chloraurat $C_{10}H_6(N_2\cdot Cl)_2 + 2AuCl_3$. Rotbrauner krystallinischer Niederschlag. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther. — Dichromat $C_{10}H_6N_4Cr_2O_7$. Rotbraune Blättchen. Explodiert sehr heftig beim Reiben oder Erwärmen. — Chloroplatinat $C_{10}H_6(N_2\cdot Cl)_2 + PtCl_4 + 2H_2O$. Bräunlichgelber krystalliner Niederschlag.

3. Bisdiazo-Verbindungen $C_nH_{2n-14}O_2N_4$.

4.4'-Bis-diazo-diphenyl $C_{12}H_{10}O_2N_4 = HO\cdot N_2\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot N_2\cdot OH$.

Diphenyl-bis-diazoniumhydroxyd-(4.4') (Tetrazodiphenyl) $C_{12}H_{10}O_2N_4 = HO\cdot N(:N)\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot N(:N)\cdot OH$ *(S. 515)*. — Chlorid $C_{12}H_8(N_2\cdot Cl)_2$. Wärmetönung der Bildung aus salzsaurem Benzidin und salpetriger Säure: SWIETOSLAWSKI, Ж. 43, 1079; *B.* 44, 2440. Wärmetönung der Reaktion mit Natronlauge und der Reaktion mit Natrium-β-naphtholat: Sw. — $C_{12}H_8(N_2\cdot Cl)_2 + SbCl_3 + HCl$. Nadeln. Liefert beim Erwärmen mit Wasser auf 80° 4.4'-Dioxy-diphenyl (MAY, *Soc.* 101, 1039). — $C_{12}H_8(N_2\cdot Cl)_2 + 2SbCl_3 + 2HCl$. Krystallinischer Niederschlag (M.). Liefert beim Kochen mit Wasser 4.4'-Dioxy-diphenyl.

Diphenyl-bis-isodiazohydroxyd-(4.4') $C_{12}H_{10}O_2N_4 = HO\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot OH$. *B.* Man führt diazotiertes Benzidin in das Salz der Naphthalin-disulfonsäure-(1.5) über und erhitzt dieses mit starker Natronlauge (Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D. R. P. 292118; *C.* 1916 I, 1211; *Frdl.* 13, 472). — Pulver.

2-Nitro-diphenyl-bis-diazoniumhydroxyd-(4.4') $C_{12}H_9O_4N_5 = HO\cdot N(:N)\cdot C_6H_4\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot N(:N)\cdot OH$. — $C_{12}H_7O_2N(N_2\cdot Cl)_2 + 2SbCl_3 + 2HCl$. Gelber, krystallinischer Niederschlag. Verhalten beim Erhitzen mit Wasser: MAY, *Soc.* 101, 1039.

C. Oxy-diazo-Verbindungen.

1. Diazoderivate der Monooxy-Verbindungen.

a) Diazoderivate der Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-6}O$.

1. Diazoderivate des Phenols $C_6H_6O = C_6H_5 \cdot OH$.

4-Nitro-2-diazo-phenol bezw. **4-Nitro-benzochinon-(1.2)-diazid-(2)** $C_6H_3O_3N_3$ *(S. 524)*. *B.* Beim Behandeln von 4-Nitro-anisol-diazoniumhydroxyd-(2) mit verd. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur (NOELTING, STEIMLE, *Bl.* [4] **17**, 392). — Rotbraune Nadeln. Explodiert bei 118° (N., ST.). — Gibt beim Behandeln mit Cuprochlorid in Salzsäure 2-Chlor-4-nitro-phenol (MELDOLA, WOOLCOTT, WRAY, *Soc.* **69**, 1328; N., ST.). Liefert mit Naphthol-(2)-sulfonsäure-(6) einen rötlichbraunen Farbstoff, der durch Kaliumdichromat in einen bräunlichschwarzen Farbstoff übergeführt wird (N., ST.).

4-Nitro-1-methoxy-benzol-diazoniumhydroxyd-(2), 4-Nitro-anisol-diazoniumhydroxyd-(2) $C_7H_7O_4N_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot N(:N) \cdot OH$ *(S. 524)*. Beim Behandeln des Sulfats mit verd. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur entsteht 4-Nitro-2-diazo-phenol (NOELTING, STEIMLE, *Bl.* [4] **17**, 392). Mit Naphthol-(2)-sulfonsäure-(6) entsteht ein bläulichroter Farbstoff, der gegen kurze Einw. von Kaliumdichromat beständig ist.

5-Nitro-phenol-diazoniumhydroxyd-(2) $C_6H_5O_4N_3 = HO \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot N(:N) \cdot OH$. *B.* Man gießt eine Lösung von 2.4-Dinitro-benzoldiazoniumsulfat in verdünnte eisgekühlte Sodalösung (MORGAN, EVENS, *Soc.* **115**, 1137). — Überführung in Azofarbstoffe: M., E., *Soc.* **115**, 1139.

5-Nitro-2-diazo-phenol bezw. **5-Nitro-benzochinon-(1.2)-diazid-(2)** $C_6H_3O_3N_3$. *B.* Aus 5-Nitro-2-amino-phenol beim Behandeln mit Natriumnitrit in verd. Salzsäure oder mit Äthylnitrit in Eisessig (MORGAN, PORTER, *Soc.* **107**, 655). — Rote Nadeln (aus Aceton oder Essigester). Wird bei 95° dunkel, bei 105° schwarz und explodiert bei 111°. Schwer löslich in Äther und Benzol, ziemlich leicht in heißem Wasser und Alkohol mit gelber Farbe, löslich in Aceton und Essigester mit orangeroter Farbe.

5-Nitro-1-methoxy-benzol-diazoniumhydroxyd-(2), 5-Nitro-anisol-diazoniumhydroxyd-(2) $C_7H_7O_4N_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot N(:N) \cdot OH$. Verhalten in schwefelsaurer und essigsaurer Lösung: NOELTING, STEIMLE, *Bl.* [4] **17**, 395.

3.5-Dibrom-4-nitro-anisol-diazoniumhydroxyd-(2) $C_7H_5O_4N_3Br_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6HBr_2(NO_2) \cdot N(:N) \cdot OH$. *B.* Beim Diazotieren von 3.5-Dibrom-4-nitro-2-amino-anisol in kalter verdünnter Schwefelsäure oder in Eisessig mit Natriumnitrit (NOELTING, STEIMLE, *Bl.* [4] **17**, 394). — Wandelt sich in schwefelsaurer oder essigsaurer Lösung in 5-Brom-4-nitro-2-diazo-resorcin-1-methyläther(?) (S. 365) um.

1-Oxy-benzol-diazoniumhydroxyd-(3), Phenol-diazoniumhydroxyd-(3) $C_6H_6O_2N_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot N(:N) \cdot OH$ *(S. 525)*. *B.* Das Chlorid entsteht bei d r Einw. von verd. Salzsäure auf 3-Nitrosohydroxylamino-phenol bei Zimmertemperatur (BAUDISCH, KLAUS, *B.* **50**, 330).

1-Methylmercapto-benzol-diazoniumhydroxyd-(3), Thioanisol-diazoniumhydroxyd-(3) $C_7H_8ON_2S = CH_3 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot N(:N) \cdot OH$. — Chlorid $C_7H_7S \cdot N_2 \cdot Cl$. *B.* Aus Methyl-[3-amino-phenyl]-sulfid und Amylnitrit (ZINCKE, MÜLLER, *B.* **46**, 783). Ziemlich beständige, gelbe Blättchen. — Verpufft beim Erhitzen. Wird beim Kochen mit Wasser zersetzt.

1-Oxy-benzol-diazoniumhydroxyd-(4), Phenol-diazoniumhydroxyd-(4) $C_6H_6O_2N_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot N(:N) \cdot OH$ *(S. 525)*. Liefert mit Natriumarsenit in alkal. Lösung in Gegenwart von Kupferpulver 4-Oxy-phenyl-arsonsäure (BART, D. R. P. 268172; *C.* **1914** I, 308; *Frdl.* **11**, 1032). Analog erhält man mit Natriumantimonit in Natronlauge 4-Oxy-phenyl-stibonsäure (Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 254421; *C.* **1913** I, 345; *Frdl.* **11**, 1084).

4-Diazo-phenol, p-Diazophenol bezw. **Benzochinon-mono-diazid** $C_6H_4ON_2$ *(S. 526)*. Absorptionsspektrum der Lösung in Alkohol im sichtbaren und ultravioletten Gebiet: HANTZSCH, LIFSCHITZ, *B.* **45**, 3023.

1-Methoxy-benzol-diazoniumhydroxyd-(4), Anisol-diazoniumhydroxyd-(4) $C_7H_8O_2N_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot N(:N) \cdot OH$ *(S. 526)*. — Nitrat $C_7H_7O \cdot N_2 \cdot O \cdot NO_2$. *B.* Beim Erwärmen von 4-Hydrazino-anisol mit Salpetersäure (D: 1,48) und Chloroform + Äther auf dem Wasserbad (CHARRIER, *G.* **45** I, 522).

1-Äthoxy-benzol-diazoniumhydroxyd-(4), Phenetol-diazoniumhydroxyd-(4) $C_8H_{10}O_2N_2 = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot N(:N)\cdot OH$ *(S. 528)*. — Nitrat. *B.* Beim Erwärmen von 4-Hydrazino-phenetol mit Salpetersäure (D: 1,48) und Chloroform + Äther auf dem Wasserbad (CHARRIER, *G.* 45 I, 522).

2-Nitro-4-diazo-phenol, 2-Nitro-benzochinon-(1.4)-diazid-(4) $C_6H_3O_3N_3$. *B.* Beim Diazotieren von 2-Nitro-4-amino-phenol mit Natriumnitrit in verd. Schwefelsäure unter Kühlung (MORGAN, PORTER, *Soc.* 107, 652). Beim Diazotieren von 4-Chlor-3-nitroanilin in salzsaurer oder schwefelsaurer Lösung und nachfolgenden Verdünnen, teilweisen Neutralisieren oder Zufügen von Natriumacetat (M., P., *Soc.* 107, 653). Durch Diazotieren von 2-Nitro-4-amino-anisol in schwefelsaurer Lösung bei 70—80° (KLEMENC, *B.* 47, 1413). Beim Erwärmen von 2-Nitro-anisol-diazoniumchlorid-(4) mit Wasser oder mit Essigsäureanhydrid auf 80° (KL., *B.* 47, 1416). — Gelbe Blättchen (aus Aceton oder Wasser). Explodiert bei 168° (KL.; M., P.) oder durch Schlag (KL.). Löslich in Alkohol, Essigester und siedendem Aceton, unlöslich in Chloroform, Äther und Benzol (KL.; M., P.); löslich in konz. Schwefelsäure und in rauchender Salpetersäure (KL.). — Wird nach einiger Zeit am Licht braun (KL.). Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser unter Bildung eines amorphen Produkts, das beim Erhitzen verpufft (KL.). Wird durch konz. Jodwasserstoffsäure zersetzt (KL.). Liefert beim Kochen mit Methanol oder Alkohol 2-Nitro-phenol und eine in Kalilauge mit blutroter Farbe lösliche Substanz (KL.).

2-Nitro-anisol-diazoniumhydroxyd-(4) $C_7H_7O_4N_3 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot N(:N)\cdot OH$. — Chlorid. *B.* Beim Diazotieren von 2-Nitro-4-amino-anisol-hydrochlorid in Eisessig mit Amylnitrit (KLEMENC, *B.* 47, 1416). — Beim Erwärmen mit Wasser oder mit Essigsäureanhydrid auf 80° entsteht 2-Nitro-4-diazo-phenol.

3-Nitro-4-diazo-phenol, 2-Nitro-benzochinon-(1.4)-diazid-(1) $C_6H_3O_3N_3$. *B.* Aus 3-Nitro-4-amino-phenol beim Behandeln mit Äthylnitrit in Essigsäure oder beim Einleiten von Stickoxyden in die ätherisch-alkoholische Lösung (MORGAN, PORTER, *Soc.* 107, 654). — Braunrote Nadeln (aus Essigester). Explodiert bei 119°. Leicht löslich in warmem Wasser mit gelblicher Farbe, löslich in Alkohol, Aceton und Essigester, sehr schwer löslich in Benzol, unlöslich in Äther.

2. Diazoderivate der Monooxy-Verbindungen C_7H_8O.

1. *Diazoderivat des o-Kresols* $C_7H_8O = CH_3\cdot C_6H_4\cdot OH$.

2-Methylmercapto-toluol-diazoniumhydroxyd-(4) $C_8H_{10}ON_2S = CH_3\cdot S\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot N(:N)\cdot OH$. *B.* Aus 4-Amino-2-methylmercapto-toluol und Amylnitrit (ZINCKE, ROLLHÄUSER, *B.* 45, 1509). — Chlorid. Citronengelbe Nadeln. F: 70—72° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Gibt mit Naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.6) einen roten, mit β-Naphthol einen hellroten Farbstoff. — Dichromat. Orangegelb. Sehr schwer löslich. Explodiert durch Schlag oder beim Erhitzen.

2. *Diazoderivat des m-Kresols* $C_7H_8O = CH_3\cdot C_6H_4\cdot OH$.

2-Chlor-4-brom-6-diazo-3-methyl-phenol, 2-Chlor-4-brom-6-diazo-m-kresol bezw. 3-Chlor-5-brom-4-methyl-benzochinon-(1.2)-diazid-(1) $C_7H_4ON_2ClBr$. *B.* Durch Diazotieren von 2-Chlor-4-brom-6-amino-m-kresol mit Natriumnitrit und Salzsäure (RAIFORD, LEAVELL, *Am. Soc.* 36, 1509). — Braune Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich oberhalb 155°. — Gibt bei der Umsetzung mit Kupferchlorür 2.6-Dichlor-4-brom-m-kresol.

b) Diazoderivate der Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-12}O$.

Diazoderivate der Monooxy-Verbindungen $C_{10}H_8O$.

1. *Diazoderivat des 1-Oxy-naphthalins (α-Naphthols)* $C_{10}H_8O = C_{10}H_7\cdot OH$.

1-Methylmercapto-naphthalin-diazoniumhydroxyd-(4) $C_{11}H_{10}ON_2S = CH_3\cdot S\cdot C_{10}H_6\cdot N(:N)\cdot OH$. *B.* Das Chlorid entsteht aus 4-Amino-1-methylmercapto-naphthalin und Amylnitrit in alkoh. Salzsäure (ZINCKE, SCHÜTZ, *B.* 45, 639). — Chlorid $C_{11}H_9S\cdot N_2\cdot Cl$. Grüne Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol + Äther). Zersetzt sich bei 120°. Verpufft in der Flamme schwach. Leicht löslich in Wasser mit dunkelgrüner Farbe, unlöslich in Benzol und Äther. Gibt bei der Reduktion mit Zinnchlorür 4-Amino-1-methylmercapto-naphthalin. Liefert mit Brom in Eisessig das Perbromid (s. u.). Beim Behandeln mit K_2SO_3-Lösung entsteht 4.4'-Bis-methylmercapto-[1.1'-azonaphthalin]. Bei der Einw. von $NaHSO_3$-Lösung erhält man 1-Methylmercapto-naphthalin-diazosulfonsäure-(4) (S. 254). — Perbromid

$C_{11}H_9S \cdot N_2Br_2$. Olivfarbene Nadeln. Zersetzt sich bei 135°. Beim Behandeln mit Aceton werden 2 Atome Brom abgespalten.

1-Methylmercapto-naphthalin-diazosulfonsäure-(4) $C_{11}H_{10}O_3N_2S_2 = CH_3 \cdot S \cdot C_{10}H_6 \cdot N:N \cdot SO_3H$ s. S. 254.

2. ***Diazoderivat des 2-Oxy-naphthalins (β-Naphthols)*** $C_{10}H_8O = C_{10}H_7 \cdot OH$.

4-Nitro-1-diazo-naphthol-(2) bezw. 4-Nitro-naphthochinon-(1.2)-diazid-(1) $C_{10}H_5O_3N_3$. *B.* Aus 2.4-Dinitro-naphthylamin-(1) beim Diazotieren mit Nitrosylschwefelsäure in Schwefelsäure unter Kühlung oder mit Natriumnitrit in konz. Schwefelsäure unterhalb 70° (MORGAN, EVENS, *Soc.* **115**, 1130). — Gelbe Nadeln (aus Petroläther). Zersetzt sich bei 130° bis 134°. Leicht löslich in Aceton, Eisessig und Benzol, löslich in Alkohol, sehr schwer löslich in Wasser. — Beim Kochen mit Kupferpulver, Zinkstaub oder Aluminiumpulver und Alkohol oder beim Kochen mit unterphosphoriger Säure und Alkohol entsteht 4-Nitro-naphthol-(2) (M., E., *Soc.* **115**, 1132). Wird durch alkoh. Natronlauge zersetzt. — Gibt mit Resorcin, Phloroglucin oder 1.3-Dioxy-naphthalin in Alkohol bei Gegenwart von Natronlauge eine blaue Färbung.

c) Diazoderivate der Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-14}O$.

4-Oxy-diphenyl-diazoniumhydroxyd-(4') $C_{12}H_{10}O_2N_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot N(:N) \cdot OH$. — **Chlorid** $C_{12}H_9ON_2 \cdot Cl$. *B.* Aus 4'-Amino-4-oxy-diphenyl und Natriumnitrit in Salzsäure (BAMBERGER, *A.* **390**, 154). — Gelbe, wasserfreie Nadeln (aus Alkohol + Äther), rote, bläulichglänzende Nadeln mit $2H_2O$ (aus Wasser); diese geben im Vakuumexsiccator über konz. Schwefelsäure oder beim Umkrystallisieren aus Alkohol unter Gelbfärbung das Krystallwasser ab; die wasserfreie Verbindung nimmt an der Luft rasch Wasser auf. Leicht löslich in kaltem Wasser, schwerer in Alkohol. — Verpufft beim Erhitzen schwach. Beim Kochen der Diazolösung entsteht 4.4'-Dioxy-diphenyl. Verhalten gegen Alkalien und Kaliumacetat: B. — Die orangefarbene wäßrige Lösung wird auf Zusatz von Salzsäure hellgelb, auf Zusatz von Alkalien intensiv rot.

d) Diazoderivate der Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-16}O$.

2'-Nitro-4-methoxy-stilben-diazoniumhydroxyd-(4') $C_{15}H_{13}O_4N_3$, s. nebenstehende Formel. — **Sulfat.** *B.* Aus 2'-Nitro-4'-amino-4-methoxy-stilben und Amylnitrit in alkoh. Schwefelsäure (PFEIFFER, *B.* **48**, 1793). Rote, goldglänzende Blättchen. Verpufft bei 165°. Gibt beim Kochen mit Alkohol und wenig konz. Schwefelsäure 2'-Nitro-4-methoxy-stilben.

$CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot N(:N) \cdot OH$

2. Diazoderivate der Dioxy-Verbindungen.

a) Diazoderivate der Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-6}O_2$.

Diazoderivate des 1.3-Dioxy-benzols (Resorcins) $C_6H_6O_2 = C_6H_4(OH)_2$.

5-Brom-4-nitro-2-diazo-resorcin-1-methyläther bezw. 5-Brom-6-nitro-3-methoxy-benzochinon-(1.2)-diazid-(2) (?) $C_7H_4O_4N_3Br$. *B.* Aus 3.5-Dibrom-4-nitro-anisol-diazoniumhydroxyd-(2) in schwefelsaurer oder essigsaurer Lösung (NOELTING, STEIMLE, *Bl.* [4] **17**, 394). — Orangegelbe Krystalle. F: 189°. Explodiert wenige Grade oberhalb des Schmelzpunkts. — Gibt mit Naphthol-(2)-sulfonsäure-(6) einen chromierbaren Farbstoff.

6-Nitro-4-diazo-resorcin-3-methyläther bezw. 5-Nitro-2-methoxy-benzochinon-(1.4)-diazid-(1) $C_7H_5O_4N_3$ *(S. 536)*. Liefert beim Behandeln mit Cuprochlorid in salzsaurer Lösung 6-Chlor-4-nitro-resorcin-1-methyläther (NOELTING, STEIMLE, *Bl.* [4] **17**, 396).

2.5-Dinitro-4-diazo-resorcin-1-methyläther bezw. 3.6-Dinitro-4-methoxy-benzochinon-(1.2)-diazid-(1) $C_7H_4O_6N_4$. Zur Konstitution vgl. REVERDIN, MELDOLA, *J. pr.* [2] **88**, 787; *Bl.* [4] **13**, 982; *C.* **1914** I, 460; M., R., *Soc.* **103**, 1485. — *B.* Man diazotiert 2.3.5-Trinitro-4-amino-anisol mit Natriumnitrit in starker Schwefelsäure und gießt das Reaktionsgemisch in Wasser (M., R., *Soc.* **97**, 1207). — Orangefarbene Prismen (aus Eisessig). F: 197—198°. Verpufft beim Erhitzen.

2.5-Dinitro-4-diazo-resorcin-1-äthyläther bezw. **3.6-Dinitro-4-äthoxy-benzochinon-(1.2)-diazid-(1)** $C_8H_6O_6N_4$. *B.* Man diazotiert 2.3.5-Trinitro-4-amino-phenetol in schwefelsaurer Lösung und gießt das Reaktionsgemisch in Eiswasser (Reverdin, Fürstenberg, *Bl.* [4] **13**, 679; *J. pr.* [2] **88**, 327; *C.* **1913** II, 858). — Orangefarbene Prismen (aus Essigsäure). F: 186°.

2.6-Dinitro-4-diazo-resorcin-1-methyläther bezw. **3.5-Dinitro-4-methoxy-benzochinon-(1.2)-diazid-(1)** $C_7H_4O_6N_4$. Zur Konstitution vgl. Reverdin, Meldola, *J. pr.* [2] **88**, 796; *Bl.* [4] **13**, 989; *C.* **1914** I, 460; M., R., *Soc.* **103**, 1485. — *B.* Man diazotiert 2.3.6-Trinitro-4-amino-anisol bei 0° in starker Schwefelsäure mit Natriumnitrit und gießt das Reaktionsgemisch in Wasser (Meldola, Reverdin, *Soc.* **97**, 1206). — Gelbe Prismen (aus Eisessig). F: 191—194° (Zers.). — Gibt mit β-Naphthol in alkal. Lösung [2.6-Dinitro-resorcin-1-methyläther]-⟨4azo1⟩-naphthol-(2) (S. 275).

b) Diazoderivate der Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-14}O_2$.

3.3′-Dimethoxy-diphenyl-bis-diazoniumhydroxyd-(4.4′) $C_{14}H_{14}O_4N_4$, s. nebenstehende Formel *(S. 536)*. — Chlorid $C_{14}H_{12}O_2(N_2\cdot Cl)_2$. Wärmetönung der Bildung aus salzsaurem o-Dianisidin und salpetriger Säure: Swietoslawski, Ж. **43**, 1080; *B.* **44**, 2442. Wärmetönung der Reaktion mit Natronlauge und mit Natrium-β-naphtholat: Sw. — $C_{14}H_{12}O_2(N_2\cdot Cl)_2 + 2SbCl_3 + 2HCl$. Brauner Niederschlag (May, *Soc.* **101**, 1040).

CH₃·O O·CH₃
HO·(N:)N·⟨⟩—⟨⟩·N(:N)·OH

3.3′-Dimethoxy-diphenyl-bis-isodiazohydroxyd-(4.4′) $C_{14}H_{14}O_4N_4$, s. nebenstehende Formel *(S. 537)*. — Natriumsalz. *B.* Man führt diazotiertes o-Dianisidin in das Salz der Naphthalin-disulfonsäure-(1.5) über und erhitzt dieses mit Natronlauge (Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D. R. P. 292118; *C.* **1916** I, 1211; *Frdl.* **13**, 472). — Dunkelbraunes Pulver.

CH₃·O O·CH₃
HO·N:N·⟨⟩—⟨⟩·N:N·OH

D. Oxo-diazo-Verbindungen.

1. Diazoderivate der Monooxo-Verbindungen.

4-Benzoyl-phenylnitrosamin, 4-Nitrosamino-benzophenon $C_{13}H_{10}O_2N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot NO$ *(S. 539)*. Vgl. darüber Hantzsch, *B.* **45**, 3038.

2. Diazoderivate der Dioxo-Verbindungen.

Anthrachinon-diazoniumhydroxyd-(1) $C_{14}H_8O_3N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot N(:N)\cdot OH$ *(vgl. S. 540)*. *B.* Das Chlorid entsteht aus 1-Amino-anthrachinon und Natriumnitrit in konz. Salzsäure bei 30—40° (Schaarschmidt, *B.* **49**, 2678). Zur Bildung des Sulfats vgl. Möhlau, *B.* **45**, 2233. — Das Sulfat liefert mit salzsaurem Hydroxylamin in Wasser Anthrachinon-diazohydroxylamid-(1) (S. 412) (Gattermann, Ebert, *B.* **49**, 2118; vgl. a. Wacker, *B.* **35**, 3923). Bei der Einw. von Kaliumsulfit auf eine mit Kaliumcarbonat neutralisierte Lösung des Sulfats entsteht das Kaliumsalz der Anthrachinon-diazosulfonsäure-(1) (S. 284) (M.). Das Sulfat liefert beim Behandeln mit Natriumarsenit und Sodalösung Anthrachinon-arsonsäure-(1) (Benda, *J. pr.* [2] **95**, 82). Gibt beim Kochen mit Thioharnstoff und Wasser Thiocarbamidsäure-S-[anthrachinonyl-(1)-ester] (?) (Bd. VII/VIII, S. 655) (Höchster Farbw., D. R. P. 239762; *C.* **1911** II, 1498; *Frdl.* **10**, 595); Einw. von Phenylthioharnstoff unter gleichen Bedingungen: Höchster Farbw. — Färbt Seide rot (Wedekind & Co., D. R. P. 257610; *C.* **1913** I, 1244; *Frdl.* **11**, 728). — Überführung in Küpenfarbstoffe: Höchster Farbw., D. R. P. 255340; *C.* **1913** I, 480; *Frdl.* **11**, 715. — Chlorid $C_{14}H_7O_2\cdot N_2\cdot Cl$. Schwach bräunlich-gelbe Plättchen (aus Natriumchlorid-Lösung). Bildet in Wasser leicht übersättigte Lösungen (Schaar.). Ist einige Wochen haltbar. Wird beim Kochen mit Wasser nicht wesentlich verändert. — Bromid $C_{14}H_7O_2\cdot N_2\cdot Br$. Goldgelbe Krystalle. Ist schwerer löslich als das Chlorid (Schaar.). — Sulfat $C_{14}H_7O_2\cdot N_2\cdot O\cdot SO_3H$. Hellgelbe Blättchen (aus Wasser mit verd. Schwefelsäure gefällt). Schwer löslich in verd. Schwefelsäure (Scholl, Mansfeld, *B.* **43**, 1738).

Anthrachinon-diazosulfonsäure-(1) $C_{14}H_8O_5N_2S = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot N:N\cdot SO_3H$, s. S. 284.

4-Chlor-anthrachinon-diazoniumhydroxyd-(1) $C_{14}H_7O_3N_2Cl = C_6H_4(CO)_2C_6H_2Cl\cdot N(:N)\cdot OH$. — Chlorid $C_{14}H_6O_2Cl\cdot N_2\cdot Cl$. *B.* Man kocht 4-Chlor-1-amino-anthrachinon mit Eisessig und Salzsäure und diazotiert mit Amylnitrit (SCHAARSCHMIDT, *B.* **49**, 2679). Krystalle. Leicht löslich in kaltem Wasser. Ist unter Abschluß von Luft und Licht mehrere Monate haltbar. Beim Erwärmen mit Natriumacetat-Lösung auf 40—50° entsteht eine in braunroten Nadeln krystallisierende Verbindung. — Bromid $C_{14}H_6O_2Cl\cdot N_2\cdot Br$. Goldgelbe Nadeln. In Wasser schwerer löslich als das Chlorid.

Anthrachinon-diazoniumhydroxyd-(2) $C_{14}H_8O_3N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot N(:N)\cdot OH$ (*S. 540*). Die Salze reagieren mit siedendem Wasser (Bildung von 2-Oxy-anthrachinon) leichter als die Salze des Anthrachinon-diazoniumhydroxyds-(1), dagegen verlaufen die Umsetzungen nach SANDMEYER bei den Salzen des Anthrachinon-diazoniumhydroxyds-(2) nur schwierig und mit geringer Ausbeute (SCHAARSCHMIDT, *B.* **49**, 2681). Verhalten des Sulfats gegen Natriumhypochlorit-Lösung: Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D. R. P. 262076; *C.* **1913** II, 396; *Frdl.* **11**, 549. Bei Einw. von Natriumhypochlorit auf ein Anthrachinon-isodiazotat-(2) entsteht 2-Nitramino-anthrachinon (Chem. Fabr. Gr.-El., D. R. P. 259432; *C.* **1913** I, 1742; *Frdl.* **11**, 561). Das Sulfat liefert mit Natriumarsenit in Sodalösung Anthrachinon-arsonsäure-(2) (BENDA, *J. pr.* [2] **95**, 87). — Färbt Seide goldorange (WEDEKIND & Co., D. R. P. 257610; *C.* **1913** I, 1244; *Frdl.* **11**, 728). — Überführung in Küpenfarbstoffe: AGFA, D. R. P. 229110, 229465; *C.* **1911** I, 182, 277; *Frdl.* **10**, 738, 739; Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D. R. P. 250274; *C.* **1912** II, 884; *Frdl.* **11**, 649; Höchster Farbw., D. R. P. 246085, 253238, 255340; *C.* **1912** I, 1600; II, 1887; **1913** I, 480; *Frdl.* **11**, 714, 715. — Sulfat. Krystalle (aus verd. Schwefelsäure oder verd. Alkohol) (SCHOLL, NEOVIUS, *B.* **44**, 1088).

Anthrachinon-bis-diazoniumhydroxyd-(1.4) $C_{14}H_8O_4N_4 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2[N(:N)\cdot OH]_2$. — Chlorid $C_{14}H_6O_2(N_2\cdot Cl)_2$. *B.* Aus salzsaurem 1.4-Diamino-anthrachinon in Eisessig beim Behandeln mit Amylnitrit (SCHAARSCHMIDT, *B.* **49**, 2680). — Hellbräunlichrote Nadeln (aus Eisessig oder Natriumchlorid-Lösung). Sehr leicht löslich in warmem Wasser.

2.6-Dibrom-anthrachinon-bis-diazoniumhydroxyd-(1.5) $C_{14}H_6O_4N_4Br_2 = HO\cdot(N:)N\cdot C_6H_2Br(CO)_2C_6H_2Br\cdot N(:N)\cdot OH$. — Sulfat $C_{14}H_4O_2Br_2(N_2\cdot O\cdot SO_3H)_2$. *B.* Aus 2.6-Dibrom-1.5-diamino-anthrachinon in verd. Schwefelsäure beim Behandeln mit Natriumnitrit (SCHOLL, TRITSCH, *M.* **32**, 1053). — Gelbrote Krystalle. Zersetzt sich bei 185—186°. — Gibt beim Kochen mit verd. Schwefelsäure Bis-anhydro-[2.6-dioxy-anthrachinon-bis-diazohydroxyd-(1.5)] (S. 368), beim Kochen mit Alkohol 2.6-Dibrom-anthrachinon.

E. Oxy-oxo-diazo-Verbindungen.

1. Diazoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen mit 2 Sauerstoffatomen.

Anhydro-[ω-chlor-2-oxy-acetophenon-diazohydroxyd-(5)] bezw. 2-Chloracetyl-benzochinon-(1.4)-diazid-(4) $C_8H_5O_2N_2Cl$, s. nebenstehende Formeln. *B.* Durch Diazotieren von ω-Chlor-5-amino-2-oxy-acetophenon in salzsaurer Lösung mit Natriumnitrit (KUNCKELL, *C.* **1913** II, 2124). — Gelbe Krystalle (aus Benzol). Zersetzt sich bei 140° unter Explosion. Löslich in heißem Alkohol und heißem Benzol, unlöslich in Äther und kaltem Wasser. — Gibt beim Kochen mit Wasser zunächst eine gelbe Lösung, aus der sich dann rote Flocken abscheiden.

O ·CO·CH₂Cl N : N bezw. O ·CO·CH₂Cl N₂

2. Diazoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen mit 3 Sauerstoffatomen.

6-Nitro-3-oxy-benzochinon-(1.2)-oxim-(2)-diazoniumhydroxyd-(4) $C_6H_4O_6N_4$, s. nebenstehende Formel. Über Bildung des Chlorids aus 6-Nitro-4-nitrosamino-3-oxy-benzochinon-(1.2)-oxim-(2) (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 494) und Kupplung mit β-Naphthol vgl. HELLER, SOURLIS, *B.* **43**, 2586.

O O₂N· :N·OH ·OH N(:N)·OH

3. Diazoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen mit 4 Sauerstoffatomen.

Diazoderivate der Dioxy-anthrachinone $C_{14}H_8O_4 = C_{14}H_6O_2(OH)_2$.

1. ***Diazoderivat des 1.6-Dioxy-anthrachinons*** $C_{14}H_8O_4$=HO·$C_6H_3(CO)_2C_6H_3$·OH.

Anhydro-[2.4.8-tribrom-1.6-dioxy-anthrachinon-diazohydroxyd-(5)] bezw. 4.6.8-Tribrom-5-oxy-anthradichinon-(1.2; 9.10)-diazid-(1) $C_{14}H_3O_4N_2Br_3$, s. nebenstehende Formeln. *B.* Beim Diazotieren von 2.4.6.8-Tetrabrom-1.5-diamino-anthrachinon in konz. Schwefelsäure mit Nitrosylschwefelsäure und Kochen der entstandenen Diazoverbindung mit verd. Schwefelsäure (SCHOLL, TRITSCH, *M.* 32, 1055). — Braune Krystalle (aus Aceton). Schwärzt sich und sintert oberhalb 360°. Löslich in Aceton, sonst fast unlöslich. — Löst sich in Natronlauge unter Zersetzung. Kuppelt nicht mit β-Naphthol und Naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.6), sehr langsam mit Resorcin in heißer Sodalösung. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe.

2. ***Diazoderivat des 2.6-Dioxy-anthrachinons*** $C_{14}H_8O_4$=HO·$C_6H_3(CO)_2C_6H_3$·OH.

Bis-anhydro-[2.6-dioxy-anthrachinon-bis-diazohydroxyd-(1.5)] bezw. Anthratrichinon-(1.2; 5.6; 9.10)-bis-diazid-(1.5) $C_{14}H_4O_4N_4$, s. nebenstehende Formeln. *B.* Beim Kochen von 2.6-Dibrom-anthrachinon-bis-diazoniumsulfat-(1.5) mit verd. Schwefelsäure (SCHOLL, TRITSCH, *M.* 32, 1053). — Grünglänzende Krystalle. Verpufft bei raschem Erhitzen bei 156°. Ziemlich leicht löslich in heißem Eisessig mit rotbrauner Farbe, sonst unlöslich in tiefsiedenden organischen Lösungsmitteln. — Liefert mit konz. Salzsäure ein hellbraunes Salz, das auf Zusatz von wenig heißem Wasser mit gelbroter Farbe in Lösung geht; löslich in konz. Salpetersäure mit gelbroter Farbe; löslich in konz. Schwefelsäure bei Zimmertemperatur mit schwach bräunlichroter Farbe, die bei Siedetemperatur in Fuchsinrot übergeht. Löslich in warmer Natronlauge unter Gasentwicklung mit braunroter Farbe; löslich in heißer Sodalösung mit rotgelber Farbe. — Kuppelt nicht mit β-Naphthol, α- und β-Naphthylamin oder Naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.6), sehr langsam mit Resorcin in heißer Sodalösung (violettbraune Färbung). Reagiert mit Phenylhydrazin bei Zimmertemperatur unter Gasentwicklung.

F. Diazo-carbonsäuren.

α-[4-Chlor-phenyl]-zimtsäure-diazoniumhydroxyd-(2) $C_{15}H_{11}O_3N_2Cl$ = HO·(N⋮N)·C_6H_4·CH:C(C_6H_4Cl)·CO_2H. *B.* Aus dem Natriumsalz der 2-Amino-α-[4-chlor-phenyl]-zimtsäure und Natriumnitrit in eiskalter verdünnter Schwefelsäure (NYLÉN, *B.* 53, 162). — Gelbliche, bei Zimmertemperatur beständige Flocken. Verpufft bei 101°. — Verwandelt sich beim Lösen in Alkohol, Eisessig oder Natronlauge, beim Erwärmen der Diazo-Lösung oder besser beim Schütteln mit Kupferpulver in 6-Chlor-phenanthren-carbonsäure-(9).

G. Diazo-oxy-carbonsäuren.

1. Diazoderivate der Oxy-carbonsäuren mit 3 Sauerstoffatomen.

Diazoderivate der Oxy-carbonsäuren $C_7H_6O_3$.

1. ***Diazoderivate der 2-Oxy-benzoesäure (Salicylsäure)*** $C_7H_6O_3$ = HO·C_6H_4·CO_2H.

5-Nitro-3-diazo-salicylsäure bezw. 5-Nitro-benzochinon-(1.2)-diazid-(1)-carbonsäure-(3) $C_7H_3O_5N_3$, s. nebenstehende Formeln. *B.* Aus 5-Nitro-3-amino-salicylsäure beim Behandeln mit Natriumnitrit in Salzsäure (MELDOLA, FOSTER, BRIGHTMAN, *Soc.* 111, 541). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Wird bei 100° braun und zersetzt sich bei 145—150°. Explodiert bei schnellem Erhitzen.

3-Chlor-5-diazo-salicylsäure bezw. 6-Chlor-benzochinon-(1.4)-diazid-(4)-carbonsäure-(2) $C_7H_3O_3N_2Cl$, s. nebenstehende Formeln. *B.* Aus 3-Chlor-5-amino-salicylsäure beim Behandeln mit Natriumnitrit in verd. Salzsäure (MELDOLA, FOSTER, BRIGHTMAN, *Soc.* **111**, 543). — Ockergelbe Schuppen (aus Eisessig). Explodiert bei 193°. Fast unlöslich in Wasser und Alkohol.

2. ***Diazoderivat der 3-Oxy-benzoesäure*** $C_7H_6O_3 = HO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$.

Anhydro-[3-oxy-benzoesäure-diazohydroxyd-(4)] bezw. Benzochinon-(1.2)-diazid-(1)-carbonsäure-(4) $C_7H_4O_3N_2$, s. nebenstehende Formeln. *B.* Aus 4-Amino-3-oxy-benzoesäure durch Diazotierung (MELLET, *Ch. Z.* **34**, 1073). — Gelbes Pulver. Sehr unbeständig.

2. Diazoderivate der Oxy-carbonsäuren mit 4 Sauerstoffatomen.

Anhydro-[3-brom-2.4-dioxy-benzoesäure-diazohydroxyd-(5)] bezw. 6-Brom-5-oxy-benzochinon-(1.2)-diazid-(2)-carbonsäure-(4) bezw. desmotrope Formen $C_7H_3O_4N_2Br$, s. nebenstehende Formeln bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Behandeln von 3-Brom-5-amino-2.4-dioxy-benzoesäure mit Kaliumnitrit in verd. Bromwasserstoffsäure (v. HEMMELMAYR, *M.* **35**, 3). — Dunkelorangegelbe Krystalle. Verpufft beim Erhitzen. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, Äther, Eisessig und kaltem Alkohol, sehr schwer in Benzol.

H. Diazo-sulfonsäuren.

4-Diazo-benzol-sulfonsäure-(1), p-Diazobenzolsulfonsäure $C_6H_4O_3N_2S = C_6H_4{<}^{SO_2}_{N(:N)}{>}O$ *(S. 561)*. Wärmetönung der Bildung aus Natriumnitrit und Sulfanilsäure: SWIETOSLAWSKI, *B.* **43**, 1488; Sw., MANOSSON, Ж. **45**, 1767; *C.* **1914** I, 653. — Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Wasser: HANTZSCH, LIFSCHITZ, *B.* **45**, 3029. — Wärmetönung der Reaktion mit Natronlauge: Sw.; Sw., M. Verhalten gegen Natriumarsenit in Natronlauge: GUTMANN, *B.* **45**, 828. Beim Behandeln einer Lösung in Kalilauge mit Kaliumcyanid und Kaliumsulfid erhält man benzolsulfonsaures Kalium und Kaliumrhodanid (G.). 4-Diazo-benzol-sulfonsäure-(1) liefert beim Behandeln mit Acethydrazid in Sodalösung 1-[4-Sulfo-phenyl]-4-acetyl-tetrazen-(1) (S. 419) (DIMROTH, DE MONTMOLLIN, *B.* **43**, 2912). Gibt beim Erwärmen mit Alkoholen in Gegenwart von Natronlauge oder Kalilauge rote Färbungen (ROSENTHALER, *Ch. Z.* **36**, 830).

Benzol-sulfonsäure-(1)-normaldiazohydroxyd-(4), Benzol-sulfonsäure-(1)-[syn-diazohydroxyd]-(4) $C_6H_6O_4N_2S$, Formel I *(S. 563)*. Ultraviolettes Absorptionsspektrum in verd. Natronlauge: HANTZSCH, LIFSCHITZ, *B.* **45**, 3029.

Benzol-sulfonsäure-(1)-isodiazohydroxyd-(4), Benzol-sulfonsäure-(1)-[anti-diazohydroxyd]-(4) $C_6H_6O_4N_2S$, Formel II *(S. 564)*. Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Lösung: HANTZSCH, LIFSCHITZ, *B.* **45**, 3029.

I. Diazo-oxy-sulfonsäuren.

a) Diazoderivate von Sulfonsäuren der Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-6}O$.

1-Oxy-benzol-sulfonsäure-(2)-diazoniumhydroxyd-(4) $C_6H_6O_5N_2S$ bezw. seine Anhydroform, **4-Diazophenol-sulfonsäure-(2)** $C_6H_4O_4N_2S$, s. nebenstehende Formeln *(S. 585)*. *B.* Aus 4-Amino-phenol-sulfonsäure-(2) in Wasser beim Behandeln mit Äthylnitrit oder mit Natriumnitrit und Salzsäure (MORGAN, TOMLINS, *Soc.* 111, 503). — Verhalten gegen Anilin: M., T., *Soc.* 111, 504. — Dibenzylaminsalz $C_6H_4O_4N_2S + (C_6H_5 \cdot CH_2)_2NH + H_2O$. Gelbe Krystalle.

OH · SO₃H · N:N·OH bezw. OH · SO₂ · N:N—O

1-Oxy-benzol-sulfonsäure-(4)-diazoniumhydroxyd-(2) $C_6H_6O_5N_2S$ bezw. seine Anhydroform, **2-Diazophenol-sulfonsäure-(4)** $C_6H_4O_4N_2S$, s. nebenstehende Formeln *(S. 587)*. *B.* Durch Einw. von verflüssigtem Salpetrigsäureanhydrid auf 2-Amino-phenol-sulfonsäure-(4) bei Anwesenheit oder Abwesenheit von Wasser unter starker Kühlung (MORGAN, TOMLINS, *Soc.* 111, 501). — Zersetzt sich heftig bei schnellem Erhitzen auf 177°, langsam auch schon bei längerem Erhitzen auf 115°.

OH · N(:N)·OH · SO₃H bezw. O · :N₂ · SO₃H

1-Oxy-benzol-sulfonsäure-(4)-diazoniumhydroxyd-(3) $C_6H_6O_5N_2S$ bezw. seine Anhydroform, **3-Diazophenol-sulfonsäure-(4)** $C_6H_4O_4N_2S$, s. nebenstehende Formeln *(S. 588)*. *B.* Durch Einw. von Äthylnitrit auf eine Suspension von 3-Amino-phenol-sulfonsäure-(4) in Wasser unter Kühlung (MORGAN, TOMLINS, *Soc.* 111, 505). — Zersetzt sich langsam bei Zimmertemperatur, schnell bei 86°. — Verhalten gegen Brucinhydrochlorid: M., T.

OH · N(:N)·OH · SO₃H bezw. OH · N:N · O₂S—O

b) Diazoderivate von Sulfonsäuren der Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-12}O$.

Diazoderivate von Sulfonsäuren der Monooxy-Verbindungen $C_{10}H_8O$.

1. *Diazoderivate von Sulfonsäuren des 1-Oxy-naphthalins (α-Naphthols)* $C_{10}H_8O = C_{10}H_7 \cdot OH$.

1-Oxy-naphthalin-sulfonsäure-(5)-diazoniumhydroxyd-(2) $C_{10}H_8O_5N_2S$ (s. nebenstehende Formel) bezw. seine Anhydroform, **2-Diazo-naphthol-(1)-sulfonsäure-(5)** $C_{10}H_6O_4N_2S$ *(S. 591)*. Beim Einleiten von Chlor in die Lösung in rauchender Schwefelsäure oder Chlorsulfonsäure, zweckmäßig unter Druck, entsteht x-Chlor-1-oxy-naphthalin-sulfonsäure-(5)-diazoniumhydroxyd-(2) (KALLE & Co., D. R. P. 246573, 246574; *C.* 1912 I, 1875; *Frdl.* 11, 373, 374).

OH · N(:N)·OH · HO₃S

x-Chlor-1-oxy-naphthalin-sulfonsäure-(5)-diazoniumhydroxyd-(2) $C_{10}H_7O_5N_2ClS$ bezw. seine Anhydroform, **x-Chlor-2-diazo-naphthol-(1)-sulfonsäure-(5)** $C_{10}H_5O_4N_2ClS$. *B.* Aus 2-Diazo-naphthol-(1)-sulfonsäure-(5) durch Chlorieren in Gegenwart von rauchender Schwefelsäure oder Chlorsulfonsäure, zweckmäßig unter 5—6 Atm. Druck (KALLE & Co., D. R. P. 246573, 246574; *C.* 1912 I, 1875; *Frdl.* 11, 373, 374). — Schwach graugrün gefärbte Krystalle. Schwer löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig.

2. *Diazoderivate von Sulfonsäuren des 2-Oxy-naphthalins (β-Naphthols)* $C_{10}H_8O = C_{10}H_7 \cdot OH$.

2-Oxy-naphthalin-sulfonsäure-(4)-diazoniumhydroxyd-(1) $C_{10}H_8O_5N_2S$ bezw. seine Anhydroform, **1-Diazo-naphthol-(2)-sulfonsäure-(4)** $C_{10}H_6O_4N_2S$, s. nebenstehende Formeln *(S. 595)*. Beim Einleiten von Chlor in die Lösung in rauchender Schwefelsäure oder Chlorsulfonsäure, zweckmäßig unter Druck, entsteht x-Chlor-2-oxy-naphthalin-sulfonsäure-(4)-diazoniumhydroxyd-(1) (KALLE & Co., D. R. P. 246573, 246574; *C.* 1912 I, 1875; *Frdl.* 11, 372, 373). Läßt sich auf analoge Weise bromieren (Chem. Fabr. SANDOZ, D. R. P. 236656; *C.* 1911 II, 319; *Frdl.* 10, 788).

N(:N)·OH · OH · SO₃H bezw. N₂ · :O · SO₃H

x-Chlor-2-oxy-naphthalin-sulfonsäure-(4)-diazoniumhydroxyd-(1) $C_{10}H_7O_5N_2ClS$ bezw. seine Anhydroform, **x-Chlor-1-diazo-naphthol-(2)-sulfonsäure-(4)** $C_{10}H_5O_4N_2ClS$. *B.* Aus 1-Diazo-naphthol-(2)-sulfonsäure-(4) durch Chlorieren in Gegenwart von rauchender Schwefelsäure oder Chlorsulfonsäure, zweckmäßig unter 7—8 Atm. Druck (KALLE & Co., D. R. P. 246573, 246574; *C.* **1912** I, 1875; *Frdl.* **11**, 372, 373). — Gelbes Krystallpulver. Leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol und Eisessig, schwer löslich in Äther, Aceton und Benzol. — Überführung in Azofarbstoffe durch Kuppeln mit Pyrazolon-Derivaten: K. & Co., D. R. P. 275157; *C.* **1914** II, 281; *Frdl.* **11**, 1198.

x-Brom-2-oxy-naphthalin-sulfonsäure-(4)-diazoniumhydroxyd-(1) $C_{10}H_7O_5N_2BrS$ bezw. seine Anhydroform, **x-Brom-1-diazo-naphthol-(2)-sulfonsäure-(4)** $C_{10}H_5O_4N_2BrS$. *B.* Aus 1-Diazo-naphthol-(2)-sulfonsäure-(4) beim Behandeln mit Brom in Chlorsulfonsäure bei 60—65° oder beim Behandeln mit Brom in Gegenwart von Jod in Schwefelsäuremonohydrat bei 70—75° (Chem. Fabr. SANDOZ, D. R. P. 236656; *C.* **1911** II, 319; *Frdl.* **10**, 788). — Grünlichgelbe Nädelchen (aus verd. Salzsäure). Zersetzt sich bei 180°. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser; die Lösung in Alkaliacetaten oder in Alkalien ist gelb. — Zinksalz. Grüngelbe Nädelchen.

K. Amino-diazo-Verbindungen.

Derivate der Monoamine.

a) Derivate der Monoamine $C_nH_{2n-5}N$.

Derivate des Anilins $C_6H_7N = C_6H_5\cdot NH_2$.

1-Dimethylamino-benzol-diazoniumhydroxyd-(4), N.N-Dimethyl-anilin-diazoniumhydroxyd-(4) $C_8H_{11}ON_3 = (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot N(:N)\cdot OH$ *(vgl. S. 602)*. *B.* Das Chlorid bezw. Sulfat entsteht durch Einw. von Amylnitrit auf salzsaures N.N-Dimethyl-p-phenylendiamin in Alkohol bezw. auf N.N-Dimethyl-p-phenylendiamin in alkoh. Schwefelsäure (STOLLÉ, *B.* **45**, 2681). — Chlorid $C_8H_{10}N\cdot N_2\cdot Cl$. Blaßgelbe Krystalle (aus Äther + Alkohol). Verpufft bei 130° (ST.). Leicht löslich in Alkohol und Wasser, unlöslich in Äther. Zersetzt sich beim Erhitzen der wäßr. Lösung. Liefert bei der Reduktion mit Zinnchlorür in salzsaurer, wäßriger oder alkoholisch-ätherischer Lösung N.N-Dimethyl-p-phenylendiamin. Beim Kochen mit verd. Schwefelsäure entsteht 4-Dimethylamino-phenol. Gibt mit $NaHSO_3$-Lösung 1-Dimethylamino-benzol-diazosulfonsäure-(4) (S. 321). — Perchlorat. Schwer löslich (HOFMANN, ROTH, HÖBOLD, METZLER, *B.* **43**, 2628). — Sulfat $C_8H_{10}N\cdot N_2\cdot O\cdot SO_3H$. Blaßgrüne Blättchen (aus Alkohol). F: 158° (Zers.) (ST.). Leicht löslich in Alkohol und Wasser, unlöslich in Äther. — $C_8H_{10}N\cdot N_2\cdot Cl + HgCl_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 150° (Zers.) (ST.). Leicht löslich in heißem Alkohol und Wasser, unlöslich in Äther. — $C_8H_{10}N\cdot N_2\cdot Cl + HCl + SnCl_2$. Krystalle (ST.).

1-Butylamino-benzol-diazoniumhydroxyd-(4) $C_{10}H_{15}ON_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot N(:N)\cdot OH$. *B.* Das Chlorid entsteht aus N-Butyl-p-phenylendiamin beim Behandeln mit Natriumnitrit und Salzsäure (REILLY, HICKINBOTTOM, *Soc.* **111**, 1034). — Verhalten gegen β-Naphthol und gegen Acetylaceton: R., H. — $2C_{10}H_{14}N\cdot N_2\cdot Cl + PtCl_4$. Gelber Niederschlag. Färbt sich von 115—120° an dunkel. Zersetzt sich bei 147—150°. Explodiert beim Erhitzen in der Flamme. Schwer löslich in Alkohol, fast unlöslich in Wasser.

1-Anilino-benzol-diazoniumhydroxyd-(4), Diphenylamin-diazoniumhydroxyd-(4) $C_{12}H_{11}ON_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot N(:N)\cdot OH$ *(S. 602)*. — Sulfat $C_{12}H_{10}N\cdot N_2\cdot O\cdot SO_3H$. Absorptionsspektrum der Lösung in Wasser im sichtbaren und ultravioletten Gebiet: HANTZSCH, LIFSCHITZ, *B.* **45**, 3013.

N-Formyl-4-diazo-anilin bezw. Benzochinon-(1.4)-formylimid-diazid $C_7H_5ON_3 = C_6H_4\langle{N(CHO)\atop N}\rangle N$ bezw. $OHC\cdot N{:}C_6H_4{:}N_2$. *B.* Aus N-Formyl-p-phenylendiamin beim Eintragen in eine Lösung von verflüssigtem Salpetrigsäureanhydrid in gekühltem trocknem Aceton (MORGAN, UPTON, *Soc.* **111**, 191). — Gelber krystallinischer Niederschlag mit $1^1/_2$ H_2O. Zersetzt sich explosionsartig bei ca. 128°; zersetzt sich langsam schon bei Zimmertemperatur im Dunkeln. — Gibt mit β-Naphthol in Gegenwart von verd. Natronlauge oder Pyridin Formanilid-⟨4azo1⟩-naphthol-(2) (S. 314).

N-Methyl-N-formyl-anilin-diazoniumhydroxyd-(4) $C_8H_9O_2N_3 = OHC\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_4\cdot N(\vdots N)\cdot OH$. *B.* Aus N-Methyl-N-formyl-p-phenylendiamin beim Behandeln mit einer Lösung von Salpetrigsäureanhydrid in Aceton bei —10° (MORGAN, GRIST, *Soc.* **113**, 692). — Grauer körniger Niederschlag. Zersetzt sich stürmisch bei 131—132°. Färbt sich an der Luft rasch dunkel. — Verwendung zur Herstellung von Azofarbstoffen: M., G.

1-Acetamino-benzol-diazoniumhydroxyd-(4), N-Acetyl-anilin-diazoniumhydroxyd-(4) $C_8H_9O_2N_3 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot N(\vdots N)\cdot OH$ *(S. 603)*. Das Chlorid liefert bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure 4-Acetamino-phenylhydrazin (J. D. RIEDEL, D. R. P. 80843; *Frdl.* **4**, 1154; FRANZEN, v. FÜRST, *A.* **412**, 41). Das Sulfat gibt mit Natriumantimonit in Natronlauge 4-Acetamino-phenylstibonsäure (Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 254421; *C.* **1913** I, 345; *Frdl.* **11**, 1084). Das Chlorid liefert beim Behandeln mit einem Alkalisalz der Enolform des Acetyldibenzoylmethans in neutraler wäßriger oder schwach essigsaurer Lösung den 4-Acetamino-benzoldiazoäther des Enols (s. u.); analog verläuft die Reaktion mit 2.4.6-Trimethyl-phenol, 2.3.4.6-Tetramethyl-phenol und Pentamethylphenol (DIMROTH, LEICHTLIN, FRIEDEMANN, *B.* **50**, 1542, 1547, 1548). — Perchlorat. Schwer löslich (HOFMANN, ROTH, HÖBOLD, METZLER, *B.* **43**, 2628).

N-Acetyl-4-diazo-anilin bezw. **Benzochinon-(1.4)-acetimid-diazid** $C_8H_7ON_3 =$

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}N{=}CO\cdot CH_3\\ \quad\;\; >N\\ N\end{array}\right.$$

bezw. $CH_3\cdot CO\cdot N{:}C_6H_4{:}N_2$. *B.* Bei der Einw. von verflüssigtem Salpetrigsäureanhydrid auf N-Acetyl-p-phenylendiamin in wenig Aceton unter Kühlung mit einer Kältemischung (MORGAN, UPTON, *Soc.* **111**, 193). — Gelblicher krystalliner Niederschlag mit 1 H_2O. Explodiert bei 127°. — Verliert bei gewöhnlicher Temperatur Stickstoff. Gibt mit β-Naphthol Acetanilid-⟨4azo1⟩-naphthol-(2) (S. 315).

N-Methyl-N-acetyl-anilin-diazoniumhydroxyd-(4) $C_9H_{11}O_2N_3 = CH_3\cdot CO\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_4\cdot N(\vdots N)\cdot OH$. *B.* Aus N-Methyl-N-acetyl-p-phenylendiamin beim Behandeln mit einer Lösung von Salpetrigsäureanhydrid in Aceton bei —10° (MORGAN, GRIST, *Soc.* **113**, 692). — Farbloser Niederschlag (aus Aceton + Äther). Zersetzt sich stürmisch bei 131—132°. — Färbt sich an der Luft und am Licht gelblich. Verwendung zur Herstellung von Azofarbstoffen: M., G.

N-Benzoyl-4-diazo-anilin bezw. **Benzochinon-(1.4)-benzimid-diazid** $C_{13}H_9ON_3 =$

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}N{=}CO\cdot C_6H_5\\ \quad\;\; >N\\ N\end{array}\right.$$

bezw. $C_6H_5\cdot CO\cdot N{:}C_6H_4{:}N_2$. *B.* Bei der Einw. einer Lösung von Salpetrigsäureanhydrid in Aceton auf N-Benzoyl-p-phenylendiamin unter starker Kühlung (MORGAN, UPTON, *Soc.* **111**, 195). — Gelbliches Krystallpulver (aus Aceton + Äther). Zersetzt sich explosionsartig bei 139°. — Gibt mit β-Naphthol in Gegenwart von Pyridin [N-Benzoylanilin]-⟨4azo1⟩-naphthol-(2) (S. 315).

4-Acetamino-benzoldiazoäther des 2.4.6-Trimethyl-phenols $C_{17}H_{19}O_2N_3 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot N{:}N\cdot O\cdot C_6H_2(CH_3)_3$. *B.* Aus diazotiertem N-Acetyl-p-phenylendiamin und 2.4.6-Trimethyl-phenol in Natronlauge (DIMROTH, LEICHTLIN, FRIEDEMANN, *B.* **50**, 1548). — Gelblicher Niederschlag. Sehr zersetzlich; zerfällt schon beim Absaugen.

4-Acetamino-benzoldiazoäther des 2.3.4.6-Tetramethyl-phenols $C_{18}H_{21}O_2N_3 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot N{:}N\cdot O\cdot C_6H(CH_3)_4$. *B.* Aus diazotiertem N-Acetyl-p-phenylendiamin und 2.3.4.6-Tetramethyl-phenol in Natronlauge (DIMROTH, LEICHTLIN, FRIEDEMANN, *B.* **50**, 1548). — Gelber Niederschlag. — Ist in feuchtem Zustand kurze Zeit haltbar; zersetzt sich beim Trocknen und bei der Einw. organischer Lösungsmittel. Wird durch äther. Salzsäure in die Komponenten gespalten. Kuppelt mit alkoh. Naphthylamin-hydrochlorid-Lösung und mit Naphthol-Lösung.

4-Acetamino-benzoldiazoäther des Pentamethylphenols $C_{19}H_{23}O_2N_3 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot N{:}N\cdot O\cdot C_6(CH_3)_5$. *B.* Aus 1-Acetamino-benzol-diazoniumchlorid-(4) und Pentamethylphenol in verd. Natronlauge bei 0° (DIMROTH, LEICHTLIN, FRIEDEMANN, *B.* **50**, 1547). — Strohgelbes Krystallpulver. Verpufft bei 69°. Leicht löslich in Aceton, Alkohol und Benzol, löslich in Äther, sehr schwer löslich in Ligroin, unlöslich in Wasser. Elektrische Leitfähigkeit in 76%igem Aceton bei 0°: D., L., FR., *B.* **50**, 1537, 1540. — Ist in trocknem Zustand längere Zeit haltbar. Die Lösungen zersetzen sich bei Zimmertemperatur.

4-Acetamino-benzoldiazoäther der Enolform des Acetyldibenzoylmethans $C_{25}H_{21}O_4N_3 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot N{:}N\cdot O\cdot C(C_6H_5){:}C(CO\cdot C_6H_5)(CO\cdot CH_3)$. Konstitution nach DIMROTH, Priv.-Mitt. — *B.* Aus 1-Acetamino-benzol-diazoniumchlorid-(4) und dem Alkalisalz der Enolform des Acetyldibenzoylmethans in neutraler oder schwach essigsaurer Lösung (DIMROTH, LEICHTLIN, FRIEDEMANN, *B.* **50**, 1542). — Gelbe Krystalle (aus Aceton + Petroläther). F: 145—146°. Elektrische Leitfähigkeit in 76%igem Aceton bei 0°: D., L., F., *B.* **50**, 1537, 1540.

N-Acetyl-2.6-dichlor-4-diazo-anilin bezw. **2.6-Dichlor-benzochinon-(1.4)-acetimid-(1)-diazid-(4)** $C_8H_5ON_3Cl_2 = C_6H_2Cl_2\langle{}^{N\cdot CO\cdot CH_3}_{N}\rangle N$ bezw. $CH_3\cdot CO\cdot N:C_6H_2Cl_2:N_2$. Existiert in 2 desmotropen Formen, die diesen beiden Formeln entsprechen.

1. Form. *B.* Aus N[1]-Acetyl-2.6-dichlor-phenylendiamin-(1.4) und Salpetrigsäureanhydrid in Aceton (MORGAN, CLEAGE, *Soc.* **113**, 595). — Orangegelbes Krystallpulver. Zersetzt sich bei 133°. — Färbt sich am Licht braun. Kupplung mit Naphtholen und Naphthylaminen: M., CL.

2. Form. *B.* Man diazotiert 2.6-Dichlor-p-phenylendiamin mit Salpetrigsäureanhydrid in Aceton bei —10° und acetyliert das Reaktionsprodukt mit Acetanhydrid (MORGAN, CLEAGE, *Soc.* **113**, 595). — Dunkelgrauer Niederschlag. Explodiert bei 138°. — Wird am Licht dunkel. Gibt mit Naphtholen und Naphthylaminen die gleichen Kupplungsprodukte wie die 1. Form.

N-Acetyl-3.5-dichlor-4-diazo-anilin bezw. **2.6-Dichlor-benzochinon-(1.4)-acetimid-(4)-diazid-(1)** $C_8H_5ON_3Cl_2 = C_6H_2Cl_2\langle{}^{N\cdot CO\cdot CH_3}_{N}\rangle N$ bezw. $CH_3\cdot CO\cdot N:C_6H_2Cl_2:N_2$. *B.* Aus N[4]-Acetyl-2.6-dichlor-phenylendiamin-(1.4) und Salpetrigsäureanhydrid in Aceton bei —15° (MORGAN, CLEAGE, *Soc.* **113**, 594). — Fast farblose Tafeln. Explodiert bei 138°.

2-Nitro-4-diazo-anilin bezw. **2-Nitro-benzochinon-(1.4)-imid-(1)-diazid-(4)** $C_6H_4O_2N_4 = O_2N\cdot C_6H_3\langle{}^{NH}_{N}\rangle N$ bezw. $HN:C_6H_3(NO_2):N_2$. *B.* Aus Nitro-p-phenylendiamin und Salpetrigsäureanhydrid in trocknem Aceton bei —15° (MORGAN, CLEAGE, *Soc.* **113**, 592). — Braune Krystalle. Zersetzt sich bei gewöhnlicher Temperatur.

N-Acetyl-2-nitro-4-diazo-anilin bezw. **2-Nitro-benzochinon-(1.4)-acetimid-(1)-diazid-(4)** $C_8H_6O_3N_4 = O_2N\cdot C_6H_3\langle{}^{N\cdot CO\cdot CH_3}_{N}\rangle N$ bezw. $CH_3\cdot CO\cdot N:C_6H_3(NO_2):N_2$. *B.* Aus N[1]-Acetyl-2-nitro-phenylendiamin-(1.4) beim Behandeln mit Salpetrigsäureanhydrid und Acetanhydrid in Aceton (MORGAN, CLEAGE, *Soc.* **113**, 593). — Braunrote Tafeln. Explodiert bei 140°.

N-Acetyl-3-nitro-4-diazo-anilin bezw. **2-Nitro-benzochinon-(1.4)-acetimid-(4)-diazid-(1)** $C_8H_6O_3N_4 = O_2N\cdot C_6H_3\langle{}^{N\cdot CO\cdot CH_3}_{N}\rangle N$ bezw. $CH_3\cdot CO\cdot N:C_6H_3(NO_2):N_2$. *B.* Aus N[4]-Acetyl-2-nitro-phenylendiamin-(1.4) beim Behandeln mit Salpetrigsäureanhydrid in Aceton bei —15° (MORGAN, CLEAGE, *Soc.* **113**, 591). — Gelbe Tafeln. Zersetzt sich explosionsartig bei 142°. Wird am Licht dunkel.

b) Derivate der Monoamine $C_nH_{2n-11}N$.

1-Benzamino-naphthalin-diazoniumhydroxyd-(4), N-Benzoyl-naphthylamin-(1)-diazoniumhydroxyd-(4) $C_{17}H_{13}O_2N_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C_{10}H_6\cdot N(:N)\cdot OH$ *(S. 609)*. Bei der Umsetzung mit Trichloressigsäure, 2.4.6-Trinitro-phenol oder 2.4-Dinitro-phenol entstehen die entsprechenden Salze; bei der Umsetzung mit 4-Nitro-phenol entsteht der 1-Benzamino-naphthalin-(4)-diazoäther des 4-Nitro-phenols; analoge Diazoäther erhält man beim Behandeln mit Pentamethylphenol oder mit der Enolform des Acetyldibenzoylmethans (DIMROTH, LEICHTLIN, FRIEDEMANN, *B.* **50**, 1541). — Chlorid $C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C_{10}H_6\cdot N_2\cdot Cl$. *B.* {Man versetzt die Lösung .... (M., W., *Soc.* **91**, 1317}; vgl. D., L., FR., *B.* **50**, 1539). Elektrisches Leitvermögen in 76%igem Aceton bei 0°: D., L., FR., *B.* **50**, 1540. — Azid $C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C_{10}H_6\cdot N_2\cdot N_3$. Gelber krystalliner Niederschlag. Fast unlöslich in kaltem Wasser (MORGAN, COUZENS, *Soc.* **97**, 1697). Zersetzt sich bei 0°, schneller bei höherer Temperatur unter Bildung von N-Benzoyl-4-azido-naphthylamin-(1). — Salz des 2.4-Dinitro-phenols. F: 75° (Zers.) (D., L., FR., *B.* **50**, 1541). Elektrische Leitfähigkeit bei 0° in 76%igem Aceton: D., L., FR., *B.* **50**, 1537, 1540. — Pikrat. F: 141—142° (D., L., FR.). Elektrische Leitfähigkeit bei 0° in 76%igem Aceton: D., L., FR., *B.* **50**, 1537, 1540. — Trichloracetat $C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C_{10}H_6\cdot N_2\cdot O\cdot CO\cdot CCl_3$. F: 124° (Zers.) (D., L., FR.). Elektrische Leitfähigkeit bei 0° in 76%igem Aceton: D., L., FR.

N-Benzoyl-4-diazo-naphthylamin-(1) bezw. **Naphthochinon-(1.4)-benzimid-diazid** $C_{17}H_{11}ON_3 = C_{10}H_6\langle{}^{N\cdot CO\cdot C_6H_5}_{N}\rangle N$ bezw. $C_6H_5\cdot CO\cdot N:C_{10}H_6:N_2$ *(S. 610)*. *B.* Aus N-Benzoyl-naphthylendiamin-(1.4) und Salpetrigsäureanhydrid in Aceton unter starker

Kühlung (MORGAN, UPTON, *Soc.* **111**, 196). — Orangefarbener Niederschlag. Zersetzt sich bei 123°. — Liefert mit β-Naphthol eine rote, mit Resorcin eine braune Azoverbindung.

N-Äthyl-N-benzoyl-naphthylamin-(1)-diazoniumhydroxyd-(4) $C_{19}H_{17}O_2N_3$ = $C_6H_5 \cdot CO \cdot N(C_2H_5) \cdot C_{10}H_6 \cdot N(:N) \cdot OH$. *B.* Das Sulfat entsteht beim Behandeln von N^1-Äthyl-N^1-benzoyl-naphthylendiamin-(1.4) in Eisessig mit Nitrosylschwefelsäure (MORGAN, COUZENS, *Soc.* **97**, 1694). Das Chlorid erhält man beim Behandeln von N^1-Äthyl-N^1-benzoyl-naphthylendiamin-(1.4) mit Amylnitrit in chlorwasserstoffhaltigem Eisessig (M., C.). — Die Salze liefern beim Behandeln mit kaltem Wasser oder Natriumacetat-Lösung 4-Nitrosamino-1-[äthyl-benzoyl-amino]-naphthalin (s. u.). Verhalten gegen Natriumazid: M., C. Beim Behandeln mit Ammoniak entsteht 4.4'-Bis-[äthyl-benzoyl-amino]-[1.1'-diazoaminonaphthalin] (S. 411). Das Chlorid oder Sulfat liefert mit Kaliumcyanid N-Äthyl-N-benzoyl-naphthylamin-(1)-diazocyanid-(4) (S. 326). — Chlorid. Krystalliner, grüngelber Niederschlag. Wurde nicht ganz rein erhalten. Löslich in Wasser mit gelber Farbe. — Perchlorat $C_{19}H_{16}ON \cdot N_2 \cdot ClO_4$. Hellgelbe Krystalle. Explodiert durch Schlag oder beim Erhitzen auf ca. 154°. — Sulfat $C_{19}H_{16}ON \cdot N_2 \cdot O \cdot SO_3H$. Gelbe Blätter mit 1 C_2H_6O (aus Alkohol + Äther). Erweicht bei 87°, zersetzt sich bei 96°. Leicht löslich in Wasser mit gelber Farbe. Ist im Dunkeln beständig, *zersetzt sich am Licht.* — Chlorostannat $C_{19}H_{16}ON \cdot N_2 \cdot Cl + HCl + SnCl_4$. Gelber Niederschlag. Zersetzt sich bei 154°. — Molybdat. Gelber, unbeständiger Niederschlag. — Wolframat. Gelber, unbeständiger Niederschlag.

4-Nitrosamino-1-[äthyl-benzoyl-amino]-naphthalin $C_{19}H_{17}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot N(C_2H_5) \cdot C_{10}H_6 \cdot NH \cdot NO$. *B.* Entsteht aus den Salzen des N-Äthyl-N-benzoyl-naphthylamin-(1)-diazoniumhydroxyds-(4) beim Behandeln mit kaltem Wasser oder Natriumacetat-Lösung (MORGAN, COUZENS, *Soc.* **97**, 1696). — Gelbliche Blättchen mit 1 H_2O (aus verd. Salzsäure). F: 140°. Leicht löslich in konz. Salzsäure. — Die gelbe alkoholische Lösung wird bei der Reduktion mit Zinkstaub und Ammoniumchlorid entfärbt unter Bildung einer Verbindung vom Schmelzpunkt 207°. Kuppelt nicht mit β-Naphthol in alkal. Lösung.

1-Benzamino-naphthalin-(4)-diazoäther des 4-Nitro-phenols $C_{23}H_{16}O_4N_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_6 \cdot N{:}N \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus 1-Benzamino-naphthalin-diazoniumchlorid-(4) und 4-Nitro-phenol-Natrium in Alkohol bei 0° (DIMROTH, LEICHTLIN, FRIEDEMANN, *B.* **50**, *1541*). — *Krystalle (aus wäßr. Aceton). F: 115—120° (Zers.).* Elektrisches Leitvermögen in 76%igem Aceton bei 0°: D., L., FR., *B.* **50**, 1537, 1540.

1-Benzamino-naphthalin-(4)-diazoäther des Pentamethylphenols $C_{28}H_{27}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_6 \cdot N{:}N \cdot O \cdot C_6(CH_3)_5$. *B.* Aus 1-Benzamino-naphthalin-diazoniumchlorid-(4) und Pentamethylphenol-Kalium in Alkohol bei —15° (DIMROTH, LEICHTLIN, FRIEDEMANN, *B.* **50**, 1546). — Hellgelbe Körnchen. Verpufft bei ca. 81°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Benzol, schwer in Äther, sehr schwer in Petroläther, unlöslich in Wasser. Elektrische Leitfähigkeit bei 0° in 76%igem Aceton: D., L., FR., *B.* **50**, 1537, 1540. — Ist in trocknem Zustand haltbar. Die Lösungen zersetzen sich langsam bei Zimmertemperatur. Wird von Alkalien und verdünnten wäßrigen Säuren in der Kälte nicht angegriffen. Bei der Einw. von alkoholischer oder ätherischer Salzsäure oder von Oxalsäure erhält man 1-Benzamino-naphthalin-diazoniumsalz-(4) und Pentamethylphenol.

1-Benzamino-naphthalin-(4)-diazoäther der Enolform des Acetyldibenzoylmethans $C_{34}H_{25}O_4N_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_6 \cdot N{:}N \cdot O \cdot C(C_6H_5){:}C(CO \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot CH_3$. Konstitution nach DIMROTH, Priv.-Mitt. — *B.* Aus 1-Benzamino-naphthalin-diazoniumchlorid-(4) und der Enolform des Acetyldibenzoylmethans in wäßrig-alkoholischer Natriumacetat-Lösung bei 0° (DIMROTH, LEICHTLIN, FRIEDEMANN, *B.* **50**, 1541). — Krystalle (aus Aceton + Petroläther). F: 134—135°. Elektrische Leitfähigkeit bei 0° in 76%igem Aceton: D., L., FR., *B.* **50**, 1537, 1540. — Bei der Einw. von äther. Salzsäure erhält man 1-Benzamino-naphthalin-diazoniumchlorid-(4), Acetyldibenzoylmethan, Acetylchlorid und das 4-Benzamino-naphthyl-(1)-hydrazon des Diphenyltriketons (S. 216).

L. Verbindungen, die zugleich Diazo- und Azo-Verbindungen sind.

Azobenzol-diazoniumhydroxyd-(4) $C_{12}H_{10}ON_4 = C_6H_5 \cdot N{:}N \cdot C_6H_4 \cdot N(:N) \cdot OH$. *(S. 616).* *B.* Das Chlorid entsteht bei der Einw. von Amylnitrit auf salzsaures 4-Amino-azobenzol in Alkohol (HEWITT, THOLE, *Soc.* **97**, 514). Beim Einleiten von nitrosen Gasen in eine Suspension von salzsaurem 4-Amino-azobenzol in Alkohol (SIRCAR, WATSON, *C.* **1913 I**, 861). — Chlorid $C_{12}H_9N_2 \cdot N_2 \cdot Cl$. Orangefarbene Prismen. Explodiert beim Erhitzen; schwer löslich in Alkohol,

leicht in Wasser mit roter Farbe (S., W.). Absorptionsspektrum der Lösung in Alkohol im sichtbaren und ultravioletten Gebiet: H., TH., *Soc.* **97**, 513. Ist unter Luftausschluß ziemlich beständig, zersetzt sich langsam an feuchter Luft (S., W.) und in alkoh. Lösung (H., TH.). — Dichromat. Vgl. hierüber H., TH.; MELDOLA, EYNON, *Soc.* **87**, 4. — Chloroplatinat $2C_{12}H_9N_2 \cdot N_2 \cdot Cl + PtCl_4$. Lachsfarbenes Pulver (H., TH.).

Anhydro-[4-oxy-azobenzol-carbonsäure-(3)-diazonium-hydroxyd-(4')] $C_{13}H_8O_3N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man diazotiert Anilin-⟨4azo5⟩-salicylsäure mit Natriumnitrit und Salzsäure bei 20—25° und suspendiert das erhaltene Diazoniumchlorid in Wasser (BÜLOW, *B.* **44**, 608). — Braunschwarzes, ziemlich beständiges Pulver. Verpufft bei 130—132°. Unlöslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln; sehr leicht löslich unter Salzbildung in wäßr. Pyridin mit schwach braungelber, in verd. Natronlauge mit gelber Farbe; letztere Lösung wird beim Einleiten von Kohlendioxyd blau (B., *B.* **44**, 604).

HO·C₆H₃·N:N·C₆H₄·N:N
OC————————O

[4-Chlor-benzol]-⟨1azo1⟩-[naphthalin-diazonium-hydroxyd-(4)] $C_{16}H_{11}ON_4Cl$, s. nebenstehende Formel. — **Chlorid** $C_6H_4Cl \cdot N:N \cdot C_{10}H_6 \cdot N_2 \cdot Cl$. *B.* Man diazotiert [4-Chlor-benzol]-⟨1azo4⟩-naphthylamin-(1) mit Natriumnitrit und Salzsäure unter Druck bei 45° (TRÖGER, PIOTROWSKI, *Ar.* **255**, 161). Braunrote Prismen (aus Wasser). Sehr hygroskopisch. Löslich in Alkohol und Äther, schwer löslich in Wasser. Zersetzt sich bei längerem Aufbewahren.

Cl·C₆H₄·N:N·C₁₀H₆·N(:N)·OH

XIV. Azoxy-Verbindungen.

A. Mono-azoxy-derivate der Kohlenwasserstoffe.

1. Verbindungen $C_nH_{2n-6}ON_2 = C_nH_{2n-7}\cdot(N_2O)\cdot H$.

1. Verbindung $C_6H_6ON_2 = C_6H_5\cdot(N_2O)\cdot H$.

Azoxybenzol $C_{12}H_{10}ON_2 = C_6H_5\cdot(N_2O)\cdot C_6H_5$. Azoxybenzol vom Schmelzpunkt 36°, gewöhnliches Azoxybenzol $C_{12}H_{10}ON_2 = C_6H_5\cdot(N_2O)\cdot C_6H_5$ *(S. 621)*. *B.* Azoxybenzol entsteht in guter Ausbeute bei der Reduktion von Nitrobenzol mit Fe_3O_4 in stark alkalischer Lösung bei 120—125° (Höchster Farbw., D. R. P. 245081; *C.* **1912** I, 1268; *Frdl.* **10**, 125). Neben anderen Produkten bei der Einw. von Ferrosulfat auf Nitrobenzol in alkal. Lösung (ALLEN, *J. phys. Chem.* **16**, 135, 160). Beim Kochen von Nitrobenzol mit Natriumarsenit und Natronlauge (SNOWDON, *J. phys. Chem.* **15**, 842). Aus Nitrobenzol durch Reduktion mit Sägemehl und 60%iger Natronlauge bei 100—140° (Chemikalienwerk Griesheim, D. R. P. 225245; *C.* **1910** II, 932; *Frdl.* **9**, 1180). Beim Erhitzen von Nitrobenzol mit Melasse und Natronlauge in Solventnaphtha auf 140—150° (Chemikalienwerk Gr., D. R. P. 228722; *C.* **1910** II, 1842; *Frdl.* **10**, 124). Azoxybenzol bildet sich bei der elektrolytischen Reduktion von Nitrobenzol in einer Lösung von Ammoniumnitrat in flüssigem Ammoniak (FICHTER, STUTZ, GRIESHABER, *C.* **1913** I, 1272). Aus Anilin durch Oxydation mit Peressigsäure bei Gegenwart von Bicarbonat in wäßr. Lösung, neben Nitrosobenzol (D'ANS, KNEIP, *B.* **48**, 1144). Neben anderen Produkten aus Phenylhydroxylamin beim Aufbewahren mit Eisessig und Aceton im zugeschmolzenen Rohr (BAMBERGER, *B.* **51**, 636). Durch Oxydation von Azobenzol mit 30%igem Wasserstoffperoxyd in essigsaurer Lösung (ANGELI, *R. A. L.* [5] **19** I, 794) oder mit Peressigsäure in essigsaurer Lösung (D'ANS, KN., *B.* **48**, 1145). — D_4^{50}: 1,1373; D_4^{75}: 1,1177; D_4^{100}: 1,0982 (JAEGER, *Z. anorg. Ch.* **101**, 152). Oberflächenspannung zwischen 55,8° (39,3 dyn/cm) und 226° (24,2 dyn/cm): J. Absorptionsspektrum des Dampfes und der Lösungen von Azoxybenzol: PURVIS, *Soc.* **105**, 595. Thermische Analyse des binären Systems mit Azobenzol (Eutektikum bei 24,5° und ca. 74 Mol.-% Azoxybenzol): HARTLEY, STUART, *Soc.* **105**, 312. Elektrische Doppelbrechung von Lösungen in Benzol: LIPPMANN, *Z. El. Ch.* **17**, 15. — Azoxybenzol liefert bei der Destillation mit Eisenfeilspänen Azobenzol, geringe Mengen eines Produkts vom Schmelzpunkt 237° (korr.) sowie ein Produkt vom Schmelzpunkt 25° (C. V. GORTNER, R. A. GORTNER, *Am. Soc.* **32**, 1294), das wahrscheinlich eine feste Lösung von Azobenzol in Azoxybenzol darstellt (HARTLEY, STUART, *Soc.* **105**, 310). Bei der Einw. von Brom auf Azoxybenzol entsteht niedrigerschmelzendes 4-Brom-azoxybenzol (ANGELI, VALORI, *R. A. L.* [5] **21** I, 160). Azoxybenzol liefert beim Behandeln mit gärender Hefe Azobenzol (NEUBERG, WELDE, *Bio. Z.* **67**, 21). — Bestimmung von Azoxybenzol neben Nitrobenzol, Anilin, Hydrazobenzol und Azobenzol: ALLEN, *J. phys. Chem.* **16**, 136.

Benzolazoxy-ameisensäureamid $C_7H_7O_2N_3 = C_6H_5\cdot(N_2O)\cdot CO\cdot NH_2$, nach ANGELI (*R. A. L.* [5] **26** I, 210; *G.* **47** I, 216) $C_6H_5\cdot N(:O):N\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Benzolazo-ameisensäureamid in Eisessig durch Oxydation mit konz. Wasserstoffperoxyd bei 40—45° (A., *R. A. L.* [5] **26** I, 101, 207; *G.* **47** I, 213, 226). — Gelbliche Nadeln (aus Wasser oder Benzol). F: 151° (geringe Zersetzung). Leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwer in kaltem Äther. — Liefert bei der Reduktion mit Aluminiumamalgam in Äther und folgenden Einw. von Quecksilberoxyd Benzolazo-ameisensäureamid. Beim Kochen mit Sodalösung und beim Behandeln mit kalter konzentrierter Schwefelsäure entstehen Diazo-Lösungen, während sich beim Kochen mit 25%iger Schwefelsäure Stickstoff entwickelt und Phenol entsteht.

3.3'-Dichlor-azoxybenzol $C_{12}H_8ON_2Cl_2 = C_6H_4Cl\cdot(N_2O)\cdot C_6H_4Cl$ *(S. 625)*. *B.* Durch Einw. von Natriummethylat in verdünnter methylalkoholischer Lösung auf m-Chlor-nitrobenzol bei 85° im Rohr (HOLLEMAN, DE MOOY, *R.* **35**, 17). — Gelbliche Krystalle. F: 94—95°.

3.5.3'.5'-Tetrachlor-azoxybenzol $C_{12}H_6ON_2Cl_4 = C_6H_3Cl_2\cdot(N_2O)\cdot C_6H_3Cl_2$ *(S. 626)*. *B.* Bei Einw. von Natriummethylat auf 3.5-Dichlor-1-nitro-benzol in Methanol bei 85° im Rohr (HOLLEMAN, DE MOOY, *R.* **35**, 16).

4-Brom-azoxybenzol $C_{12}H_9ON_2Br = C_6H_4Br\cdot(N_2O)\cdot C_6H_5$.

a) Niedrigerschmelzende Form, α-4-Brom-azoxybenzol, nach ANGELI, VALORI (*R. A. L.* [5] **21** I, 160) $C_6H_4Br\cdot N:N(:O)\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Azoxybenzol beim Behandeln mit Brom (A., V., *R. A. L.* [5] **21** I, 160). Durch Oxydation von 4-Brom-azobenzol mit konz. Wasserstoffperoxyd in essigsaurer Lösung, neben β-4-Brom-azoxybenzol (A., V., *R. A. L.* [5] **21** I, 161). — Strohgelbe Nadeln (aus Alkohol). Triklin (A., V., *R. A. L.* [5] **21** I, 730). F: 73° (A., V., *R. A. L.* [5] **21** I, 160). — Liefert bei der Reduktion mit Aluminiumamalgam in Äther und folgenden Behandlung mit Quecksilberoxyd 4-Brom-azobenzol (A., V., *R. A. L.* [5] **21** I, 160). Beim Erhitzen mit Brom und Eisenpulver im Rohr auf 115—120° erhält man 2.4-Dibrom-azoxybenzol und 2.4.6-Tribrom-anilin (V., *R. A. L.* [5] **22** II, 130). Mit Salpetersäure (D: 1,45) entsteht 4-Brom-2-nitro-azoxybenzol (A., V., *R. A. L.* [5] **21** I, 164; V., *R. A. L.* [5] **21** I, 794). α-4-Brom-azoxybenzol liefert beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad 4-Brom-azobenzol und 4'-Brom-4-oxy-azobenzol (A., V., *R. A. L.* [5] **21** I, 165).

b) Höherschmelzende Form, β-4-Brom-azoxybenzol, nach ANGELI, VALORI (*R. A. L.* [5] **21** I, 160) $C_6H_4Br\cdot N(:O):N\cdot C_6H_5$. *B.* Neben α-4-Brom-azoxybenzol aus 4-Brom-azobenzol beim Behandeln mit konz. Wasserstoffperoxyd in essigsaurer Lösung (A., V., *R. A. L.* [5] **21** I, 161). — Gelbe Krystalle (aus Petroläther). Triklin (A., V., *R. A. L.* [5] **21** I, 730). F: 92° (A., V., *R. A. L.* [5] **21** I, 161). — Liefert bei der Reduktion mit Aluminiumamalgam in Äther und folgenden Behandlung mit Quecksilberoxyd 4-Brom-azobenzol (A., V., *R. A. L.* [5] **21** I, 162). Mit etwas mehr als 1 Mol Brom erhält man 4.4'-Dibrom-azoxybenzol (A., V., *R. A. L.* [5] **21** I, 162). Bei Einw. von Salpetersäure (D: 1,45) entsteht niedrigerschmelzendes 4-Brom-4'-nitro-azoxybenzol (A., V., *R. A. L.* [5] **21** I, 163).

4.4'-Dibrom-azoxybenzol $C_{12}H_8ON_2Br_2 = C_6H_4Br\cdot(N_2O)\cdot C_6H_4Br$ *(S. 626)*. *B.* Aus β-4-Brom-azoxybenzol bei Einw. von etwas mehr als 1 Mol Brom (ANGELI, VALORI, *R. A. L.* [5] **21** I, 162). Aus 4.4'-Dibrom-azobenzol beim Behandeln mit konz. Wasserstoffperoxyd in essigsaurer Lösung (A., V., *R. A. L.* [5] **21** I, 164). — F: 168—169°.

2.4-Dibrom-azoxybenzol $C_{12}H_8ON_2Br_2 = C_6H_3Br_2\cdot(N_2O)\cdot C_6H_5$, nach VALORI (*R. A. L.* [5] **22** II, 127) $C_6H_3Br_2\cdot N:N(:O)\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 2.4-Dibrom-azobenzol beim Behandeln mit konz. Wasserstoffperoxyd in essigsaurer Lösung auf dem Wasserbad (V., *R. A. L.* [5] **22** II, 131). Aus α-4-Brom-azoxybenzol beim Erhitzen mit Brom und Eisenpulver im Rohr auf 115—120° (V., *R. A. L.* [5] **22** II, 130). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 97°. — Liefert bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure Anilin und 2.4-Dibrom-anilin. Bei längerem Erwärmen mit Brom entsteht 2.4.6-Tribrom-anilin. Bei Einw. von konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad bildet sich 2.4-Dibrom-azobenzol.

2.4.4'-Tribrom-azoxybenzol $C_{12}H_7ON_2Br_3 = C_6H_3Br_2\cdot(N_2O)\cdot C_6H_4Br$, nach VALORI, (*R. A. L.* [5] **22** II, 128) $C_6H_3Br_2\cdot N:N(:O)\cdot C_6H_4Br$. *B.* Aus 2.4.4'-Tribrom-azobenzol beim Behandeln mit konz. Wasserstoffperoxyd in essigsaurer Lösung auf dem Wasserbad (V., *R. A. L.* [5] **22** II, 132). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 154°. Sehr schwer löslich in Alkohol. — Liefert bei der Reduktion mit Aluminiumamalgam in Äther und folgenden Behandlung mit Quecksilberoxyd 2.4.4'-Tribrom-azobenzol.

4.4'-Dijod-azoxybenzol $C_{12}H_8ON_2I_2 = C_6H_4I\cdot(N_2O)\cdot C_6H_4I$ *(S. 626)*. *B.* Neben anderen Produkten bei der Reduktion von 4-Jod-1-nitro-benzol mit Zink und Ammoniumchlorid-Lösung (BAMBERGER, HAM, *A.* **382**, 114; B., *B.* **28**, 249). — Strohgelbe Krystalle (aus Ligroin). F: 207—208°.

2-Nitro-azoxybenzol $C_{12}H_9O_3N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot(N_2O)\cdot C_6H_5$, nach VALORI (*R. A. L.* [5] **21** I, 794; **22** II, 126) $O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:N(:O)\cdot C_6H_5$ *(S. 627)*. Liefert beim Erhitzen mit Brom und Eisenpulver im Rohr auf 120° 4-Brom-2-nitro-azoxybenzol (V., *R. A. L.* [5] **21** I, 795). Bei Einw. von Salpetersäure (D: 1,48) auf dem Wasserbad entsteht 2.6-Dinitro-azoxybenzol (V., *R. A. L.* [5] **22** II, 129).

3.3'-Dinitro-azoxybenzol $C_{12}H_8O_5N_4 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot(N_2O)\cdot C_6H_4\cdot NO_2$ *(S. 627)*. *B.* Aus 3-Nitro-anilin oder aus 3.3'-Dinitro-azobenzol bei Einw. von Peressigsäure (D'ANS, KNEIP, *B.* **48**, 1145).

4-Nitro-azoxybenzol $C_{12}H_9O_3N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot(N_2O)\cdot C_6H_5$.

a) Höherschmelzende Form, α-4-Nitro-azoxybenzol, nach ANGELI, ALESSANDRI (*R. A. L.* [5] **20** II, 175) und AN., VALORI (*R. A. L.* [5] **21** I, 159) $O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:N(:O)\cdot C_6H_5$ *(S. 627)*. — *B.* Aus β-4-Nitro-azoxybenzol durch Erwärmen mit Chromsäure in Eisessig auf dem Wasserbad (AN., V., *R. A. L.* [5] **21** I, 736). — Krystalle (aus Ligroin). F: 153° (AN., AL., *R. A. L.* [5] **20** II, 172). — Ist am Licht beständig (AN., AL., *R. A. L.* [5] **20** II,

173). Liefert bei Einw. von Brom und Eisenpulver im Rohr bei 130° 2-Brom-4-nitro-azoxybenzol (V., *R. A. L.* [5] **22** II, 129). Beim Erwärmen mit Salpetersäure (D: 1,48) auf dem Wasserbad erhält man 2.4-Dinitro-azoxybenzol und 2.4.3'-Trinitro-azoxybenzol (V., *R. A. L.* [5] **22** II, 129). Liefert bei Einw. von Salpetersäure (D: 1,48) bei Zimmertemperatur nur langsam 4.4'-Dinitro-azoxybenzol (An., Al., *R. A. L.* [5] **20** II, 174). Bei Einw. von Salpetersäure (D: 1,52) erhält man 2.4.3'-Trinitro-azoxybenzol neben anderen Nitroprodukten (An., Al., *R. A. L.* [5] **20** II, 174; An., V., *R. A. L.* [5] **21** I, 735). Beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad bildet sich 4'-Nitro-4-oxy-azobenzol (An., V., *R. A. L.* [5] **21** I, 734).

b) Niedrigerschmelzende Form, β-4-Nitro-azoxybenzol, nach Angeli, Alessandri (*R. A. L.* [5] **20** II, 175) und An., Valori (*R. A. L.* [5] **21** I, 159) $O_2N\cdot C_6H_4\cdot N(:O):N\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-Nitro-azobenzol beim Behandeln mit konz. Wasserstoffperoxyd in essigsaurer Lösung (Angeli, Alessandri, *R. A. L.* [5] **20** II, 171). — Gelbe Krystalle (aus Benzol). F: 149° (An., Al., *R. A. L.* [5] **20** II, 172). — Verwandelt sich am Licht in ein rotes Pulver (An., Al., *R. A. L.* [5] **20** II, 173). Liefert beim Behandeln mit Brom in Gegenwart von Jod auf dem Wasserbad höherschmelzendes 4-Brom-4'-nitro-azoxybenzol (An., Al., *R. A. L.* [5] **20** II, 174; An., V., *R. A. L.* [5] **21** I, 163). Bei Einw. von Salpetersäure (D: 1,48) bei Zimmertemperatur entstehen 4.4'-Dinitro-azoxybenzol und 2.4'-Dinitro-azoxybenzol (An., Al., *R. A. L.* [5] **20** II, 174; An., V., *R. A. L.* [5] **21** I, 735). Mit rauchender Salpetersäure (D: 1,52) bildet sich neben anderen Nitroderivaten 2.4.3'-Trinitro-azoxybenzol (An., V., *R. A. L.* [5] **21** I, 735). β-4-Nitro-azoxybenzol liefert beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad 4'-Nitro-4-oxy-azobenzol (An., V., *R. A. L.* [5] **21** I, 734). Beim Erwärmen mit Chromsäure in Eisessig entsteht α-4-Nitro-azoxybenzol (An., V., *R. A. L.* [5] **21** I, 736).

4-Brom-4'-nitro-azoxybenzol $C_{12}H_8O_3N_3Br = O_2N\cdot C_6H_4\cdot(N_2O)\cdot C_6H_4Br$.

a) Niedrigerschmelzende Form, α-4-Brom-4'-nitro-azoxybenzol, nach Angeli, Valori (*R. A. L.* [5] **21** I, 160) $O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:N(:O)\cdot C_6H_4Br$. *B.* Aus 4-Brom-4'-nitro-azobenzol durch Erwärmen mit konz. Wasserstoffperoxyd in essigsaurer Lösung auf dem Wasserbad (A., V., *R. A. L.* [5] **21** I, 163). Bei Einw. von Salpetersäure (D: 1,45) auf β-4-Brom-azoxybenzol (A., V.). — Krystalle (aus Alkohol). F: 194°.

b) Höherschmelzende Form, β-4-Brom-4'-nitro-azoxybenzol, nach Angeli, Valori (*R. A. L.* [5] **21** I, 160) $O_2N\cdot C_6H_4\cdot N(:O):N\cdot C_6H_4Br$. *B.* Aus β-4-Nitro-azoxybenzol beim Behandeln mit Brom in Gegenwart von Jod auf dem Wasserbad (Angeli, Alessandri, *R. A. L.* [5] **20** II, 174; An., V., *R. A. L.* [5] **21** I, 163). — Hellgelbe Prismen (aus Alkohol). F: 203°.

2.4'-Dinitro-azoxybenzol $C_{12}H_8O_5N_4 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot(N_2O)\cdot C_6H_4\cdot NO_2$; besitzt nach Angeli, Valori (*R. A. L.* [5] **21** I, 735) nebenstehende Konstitution. — *B.* Neben 4.4'-Dinitro-azoxybenzol aus β-4-Nitro-azoxybenzol bei Einw. von Salpetersäure (D: 1,48) (Angeli, Valori, *R. A. L.* [5] **21** I, 735). — F: 135°.

NO_2 · C_6H_4 · N:N(:O) · C_6H_4 · NO_2 (Strukturformel)

4.4'-Dinitro-azoxybenzol $C_{12}H_8O_5N_4 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot(N_2O)\cdot C_6H_4\cdot NO_2$ *(S. 628)*. *B.* Neben anderen Produkten aus 4-Nitro-anilin beim Behandeln mit Ammoniumpersulfat in schwefelsaurer Lösung bei 40—45° (Witt, Kopetschni, *B.* **45**, 1134). Bei Einw. von Peressigsäure auf 4-Nitro-anilin oder auf 4.4'-Dinitro-azobenzol (D'Ans, Kneip, *B.* **48**, 1145). Entsteht bei kurzer Einw. von Salpetersäure (D: 1,48) bei ca. 30° auf β-4-Nitro-azoxybenzol und bei längerer Einw. auf α-4-Nitro-azoxybenzol (Angeli, Alessandri, *R. A. L.* [5] **20** II, 174). — Citronengelbe Krystalle (aus Eisessig). F: 193° (W., K.). — Liefert bei Einw. von Ammoniumhydrosulfid in wäßr. Aceton 4.4'-Dinitro-hydrazobenzol, bei Einw. von Natriumhydrosulfid in verd. Alkohol anfangs bei Zimmertemperatur, dann auf dem Wasserbad 4.4'-Diamino-azobenzol (W., K.).

4.4'(oder 6.6')-Dichlor-3.3'-dinitro-azoxybenzol $C_{12}H_6O_5N_4Cl_2 = O_2N\cdot C_6H_3Cl\cdot(N_2O)\cdot C_6H_3Cl\cdot NO_2$. *B.* In geringer Menge aus 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol bei der elektrolytischen Reduktion in fast neutraler Lösung (Brand, Eisenmenger, *J. pr.* [2] **87**, 505). — Bräunliche Krystalle (aus Ameisensäure). F: 164°.

4-Brom-2-nitro-azoxybenzol $C_{12}H_8O_3N_3Br = O_2N\cdot C_6H_3Br\cdot(N_2O)\cdot C_6H_5$, nach Valori (*R. A. L.* [5] **21** I, 794) $O_2N\cdot C_6H_3Br\cdot N:N(:O)\cdot C_6H_5$. *B.* Aus α-4-Brom-azoxybenzol bei Einw. von Salpetersäure (D: 1,45) (Angeli, Valori, *R. A. L.* [5] **21** I, 164; V., *R. A. L.* [5] **21** I, 794). Aus 2-Nitro-azoxybenzol beim Erhitzen mit Brom und Eisenpulver im Rohr auf 120° (V., *R. A. L.* [5] **21** I, 795). — Gelbe Nadeln (aus Petroläther). F: 99°. — Liefert bei der Reduktion mit Ammoniumhydrosulfid in verd. Alkohol 5-Brom-2-phenyl-benztriazol-N-oxyd (Formel I oder II) (Syst. No. 3803) und eine Verbindung $C_{12}H_{10}ON_3Br$ (rote Prismen aus Alkohol; F: 114°; leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Petroläther) (V., *R. A. L.* [5]

I. Br·C_6H_3<(N)(N(→O))>N·C_6H_5 II. Br·C_6H_3<(N)(N(→O))>N·C_6H_5

21 I, 796). Beim Erwärmen mit Salpetersäure (D: 1,50) auf dem Wasserbad entstehen 4-Brom-2.6-dinitro-azoxybenzol und 4-Brom-2.6.3'(?)-trinitro-azoxybenzol; letztere Verbindung bildet sich ausschließlich beim Aufbewahren mit Salpetersäure (D: 1,52) bei Zimmertemperatur (V., *R. A. L.* [5] **22 II**, 132). Beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad erhält man 4'-Brom-2'-nitro-4-oxy-azobenzol (V., *R. A. L.* [5] **21 I**, 797).

2-Brom-4-nitro-azoxybenzol $C_{12}H_8O_3N_3Br = O_2N \cdot C_6H_3Br \cdot (N_2O) \cdot C_6H_5$, nach VALORI (*R. A. L.* [5] **22 II**, 126) $O_2N \cdot C_6H_3Br \cdot N{:}N({:}O) \cdot C_6H_5$. *B.* Aus α-4-Nitro-azoxybenzol beim Behandeln mit Brom und Eisenpulver im Rohr bei 130° (V., *R. A. L.* [5] **22 II**, 129). — Gelbes krystallines Pulver (aus Alkohol). F: 127°.

2.4-Dinitro-azoxybenzol $C_{12}H_8O_5N_4 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot (N_2O) \cdot C_6H_5$, nach VALORI (*R. A. L.* [5] **22 II**, 126) $(O_2N)_2C_6H_3 \cdot N{:}N({:}O) \cdot C_6H_5$. *B.* Neben 2.4.3'-Trinitro-azoxybenzol beim Erwärmen von α-4-Nitro-azoxybenzol mit Salpetersäure (D: 1,48) auf dem Wasserbad (V., *R. A. L.* [5] **22 II**, 129). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 141°.

2.4.3'-Trinitro-azoxybenzol $C_{12}H_7O_7N_5 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot (N_2O) \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ *(S. 628)*. *B.* Aus α-4-Nitro-azoxybenzol und aus β-4-Nitro-azoxybenzol bei Einw. von Salpetersäure (D: 1,52) (ANGELI, ALESSANDRI, *R. A. L.* [5] **20 II**, 174; AN., VALORI, *R. A. L.* [5] **21 I**, 735). Neben 2.4-Dinitro-azoxybenzol aus α-4-Nitro-azoxybenzol beim Erwärmen mit Salpetersäure (D: 1,48) auf dem Wasserbad (V., *R. A. L.* [5] **22 II**, 129). — Krystalle (aus Aceton). F: 178° (AN., AL.).

2.6-Dinitro-azoxybenzol $C_{12}H_8O_5N_4 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot (N_2O) \cdot C_6H_5$, nach VALORI (*R. A. L.* [5] **22 II**, 126) $(O_2N)_2C_6H_3 \cdot N{:}N({:}O) \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 2-Nitro-azoxybenzol bei Einw. von Salpetersäure (D: 1,48) auf dem Wasserbad (VALORI, *R. A. L.* [5] **22 II**, 129). — Blättchen (aus Benzol). F: 172°. Sehr leicht löslich in Benzol.

4-Brom-2.6-dinitro-azoxybenzol $C_{12}H_7O_5N_4Br = (O_2N)_2C_6H_2Br \cdot (N_2O) \cdot C_6H_5$, nach VALORI (*R. A. L.* [5] **22 II**, 128) $(O_2N)_2C_6H_2Br \cdot N{:}N({:}O) \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-Brom-2-nitro-azoxybenzol beim Erwärmen mit Salpetersäure (D: 1,50) auf dem Wasserbad (V., *R. A. L.* [5] **22 II**, 132). — Hellgelbe Nadeln (aus Essigester). F: 163°. — Liefert beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad 4'-Brom-2'.6'-dinitro-4-oxy-azobenzol.

4-Brom-2.6.3'(?)-trinitro-azoxybenzol $C_{12}H_6O_7N_5Br = (O_2N)_2C_6H_2Br \cdot (N_2O) \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$, nach VALORI (*R. A. L.* [5] **22 II**, 128) $(O_2N)_2C_6H_2Br \cdot N{:}N({:}O) \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus 4-Brom-2-nitro-azoxybenzol beim Aufbewahren mit Salpetersäure (D: 1,52) bei Zimmertemperatur oder (neben 4-Brom-2.6-dinitro-azoxybenzol) beim Erwärmen mit Salpetersäure (D: 1,50) auf dem Wasserbad (V., *R. A. L.* [5] **22 II**, 133). — Gelbgrünes krystallines Pulver (aus Benzol). F: 209° (Zers.). Sehr schwer löslich in Alkohol.

2.4.6-Trinitro-azoxybenzol $C_{12}H_7O_7N_5 = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot (N_2O) \cdot C_6H_5$, nach ANGELI, VALORI (*R. A. L.* [5] **22 I**, 139) $(O_2N)_3C_6H_2 \cdot N{:}N({:}O) \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 2.4.6-Trinitro-azobenzol bei Einw. von konz. Wasserstoffperoxyd in essigsaurer Lösung (ANGELI, VALORI, *R. A. L.* [5] **22 I**, 139). — Hellgelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 170°. — Löst sich unverändert in Salpetersäure (D: 1,45); beim Aufbewahren mit Salpetersäure (D: 1,52) entsteht 2.4.6.3'(?)-Tetranitro-azoxybenzol.

2.4.6.3'(?)-Tetranitro-azoxybenzol $C_{12}H_6O_9N_6 = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot (N_2O) \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$, nach ANGELI, VALORI (*R. A. L.* [5] **22 I**, 140) $(O_2N)_3C_6H_2 \cdot N{:}N({:}O) \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus 2.4.6-Trinitro-azoxybenzol beim Aufbewahren mit Salpetersäure (D: 1,52) (A., V., *R. A. L.* [5] **22 I**, 139). — Gelbliche Prismen (aus Benzol). F: 192°.

2. Verbindungen $C_7H_8ON_2 = C_7H_7 \cdot (N_2O) \cdot H$.

1. *Verbindung* $C_7H_8ON_2$ = [Formel: Benzolring mit CH_3 und $\cdot(N_2O)\cdot H$]

2.2'-Dimethyl-azoxybenzol, o.o'-Azoxytoluol $C_{14}H_{14}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot (N_2O) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$.

o.o'-Azoxytoluol vom Schmelzpunkt 59—60°, gewöhnliches o.o'-Azoxytoluol $C_{14}H_{14}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot (N_2O) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ *(S. 629)*. *B.* Aus 2-Nitro-toluol durch Reduktion mit alkal. Zinnchlorür-Lösung (LOCK, *J. pr.* [2] **138**, 53; vgl. RASSOW, *J. pr.* [2] **84**, 335).

4-Brom-2.2'-dimethyl-azoxybenzol $C_{14}H_{13}ON_2Br$, s. nebenstehende Formel. [Formel: Br·$C_6H_3(CH_3)$·(N_2O)·$C_6H_4(CH_3)$]

a) Höherschmelzende Form, α-4-Brom-2.2'-dimethyl-azoxybenzol, nach ANGELI, VALORI (*R. A. L.* [5] **21 I**, 733) $CH_3 \cdot C_6H_3Br \cdot N{:}N({:}O) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ *(S. 630)*. Liefert in äther. Lösung beim Behandeln mit Aluminiumamalgam und darauf mit gelbem Quecksilberoxyd 4-Brom-2.2'-dimethyl-azobenzol (A., V., *R. A. L.* [5] **21 I**, 732).

b) Niedrigerschmelzende Form, β-4-Brom-2.2'-dimethyl-azoxybenzol, nach ANGELI, VALORI (*R. A. L.* [5] **21** I, 733) $CH_3 \cdot C_6H_3Br \cdot N(:O):N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Durch Oxydation von 4-Brom-2.2'-dimethyl-azobenzol mit konz. Wasserstoffperoxyd in essigsaurer Lösung auf dem Wasserbad (A., V., *R. A. L.* [5] **21** I, 732). — Nadeln (aus Petroläther). F: 58°. — Färbt sich am Licht braun. Liefert beim Behandeln mit Aluminiumamalgam und darauf mit Quecksilberoxyd 4-Brom-2.2'-dimethyl-azobenzol. Bei Einw. von Brom entsteht eine Verbindung $C_{14}H_{12}ON_2Br_2$ (F: 111°).

2. ***Derivat einer Verbindung*** $C_7H_8ON_2$ = CH_3-C_6H_4·(N_2O)·H oder CH_3-C_6H_4·(N_2O)·H.

4.4'-Dinitro-3.3' (oder 2.2')-dimethyl-azoxybenzol $C_{14}H_{12}O_5N_4$, s. nebenstehende Formeln. *B.* Neben anderen Produkten aus 2.5-Dinitro-toluol beim Behandeln mit Hydroxylamin in methylalkoholischer Kalilauge und nachfolgenden Ansäuern (MEISENHEIMER, HESSE, *B.* **52**, 1175). — Dunkelbraune Prismen (aus Eisessig und Benzol). F: 188—189°. Schwer löslich in allen Lösungsmitteln.

$ON_2[\cdot C_6H_3(CH_3) \cdot NO_2]_2$ oder $ON_2[\cdot C_6H_3(CH_3) \cdot NO_2]_2$

3. ***Verbindung*** $C_7H_8ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot (N_2O) \cdot H$.

4.4'-Dimethyl-azoxybenzol, p.p'-Azoxytoluol $C_{14}H_{14}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot (N_2O) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ *(S. 630)*. *B.* Neben anderen Produkten aus 4-Nitroso-toluol bei Einw. von konz. Schwefelsäure in Eisessig bei 20—25° (BAMBERGER, HAM, *A.* **382**, 121). Aus p-Toluidin und aus p.p'-Azotoluol beim Behandeln mit Peressigsäure (D'ANS, KNEIP, *B.* **48**, 1145). — F: 70°; sehr leicht löslich in kaltem Aceton (B., H.). — Liefert beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure bei 20—25° hellgoldgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt ca. 204° (B., *B.* **44**, 1967 Anm. 3).

3.5.3'.5'-Tetranitro-4.4'-dimethyl-azoxybenzol $C_{14}H_{10}O_9N_6$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2.6-Dinitro-4-hydroxylamino-toluol beim Erwärmen mit konz. Salzsäure (ANSCHÜTZ, ZIMMERMANN, *B.* **48**, 153; BRAND, EISENMENGER, *J. pr.* [2] **87**, 504; vgl. auch COHEN, DAKIN, *Soc.* **81**, 27). — Nadeln (aus Benzol), F: 212—213° (A., Z.); Nadeln (aus Eisessig), F: 216° (BR., EI.).

$CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot (N_2O) \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot CH_3$

3. **Verbindung** $C_{10}H_{14}ON_2 = (CH_3)_3C \cdot C_6H_4 \cdot (N_2O) \cdot H$.

4.4'-Di-tert.-butyl-azoxybenzol $C_{20}H_{26}ON_2 = (CH_3)_3C \cdot C_6H_4 \cdot (N_2O) \cdot C_6H_4 \cdot C(CH_3)_3$. *B.* Durch Kochen von 4-Nitro-1-tert.-butyl-benzol mit Natriummethylat-Lösung (DU TOIT MALHERBE, *B.* **52**, 323). — Gelbliche Blättchen (aus Methanol). F: 138°.

2. Verbindungen $C_nH_{2n-10}ON_2 = C_nH_{2n-11} \cdot (N_2O) \cdot H$.

Verbindung $C_8H_6ON_2$ = $CH:C \cdot C_6H_4 \cdot (N_2O) \cdot H$

3.3'-Diacetylenyl-azoxybenzol, 3.3'-Azoxyphenylacetylen $C_{16}H_{10}ON_2 = CH:C \cdot C_6H_4 \cdot (N_2O) \cdot C_6H_4 \cdot C:CH$. *B.* Beim Erhitzen von 3.3'-Azoxyphenylpropiolsäure (S. 390) mit Wasser im Rohr auf 130—135° (REICH, XIENZOPOLSKA, *Bl.* [4] **19**, 149). — Blaßrote Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 101—102°. Unlöslich in Ligroin, löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, leicht löslich in Benzol, Pyridin, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. — Die alkoh. Lösung gibt mit ammoniakalischer Kupferchlorür-Lösung einen gelben, mit ammoniakalischer Silbernitrat-Lösung einen blaßgelben Niederschlag.

3. Verbindungen $C_nH_{2n-12}ON_2 = C_nH_{2n-13} \cdot (N_2O) \cdot H$.

Verbindung $C_{10}H_8ON_2$, Formel I.

I. $C_{10}H_7 \cdot (N_2O) \cdot H$ II. $C_{10}H_7 \cdot (N_2O) \cdot C_{10}H_7$

1.1'-Azoxynaphthalin, α.α'-Azoxynaphthalin $C_{20}H_{14}ON_2$, Formel II *(S. 632)*. *B.* Aus dem auf Wolle oder Seide fixierten Ammoniumsalz des 1-Nitrosohydroxylamino-naphthalins (S. 396) beim Dämpfen (BAUDISCH, *Ch. Z.* **35**, 1141; B., FÜRST, *B.* **45**, 3427). — Bei Belichtung mit Sonnenlicht oder Quecksilberlicht entsteht Naphthalin-⟨1 azo 1⟩-naphthol-(2) (B., FÜ.; CUMMING, FERRIER, *Soc.* **127**, 2374; vgl. C., HOWIE, *Soc.* **1931**, 3182).

B. Bis-azoxy(Dis-azoxy)-derivate der Kohlenwasserstoffe.

Verbindung $C_6H_6O_2N_4$ = H·(N_2O)·⟨ ⟩·(N_2O)·H.

1.4-Bis-benzolazoxy-benzol $C_{18}H_{14}O_2N_4$ = C_6H_5·(N_2O)·C_6H_4·(N_2O)·C_6H_5.

a) Form vom Schmelzpunkt 168°, α-1.4-Bis-benzolazoxy-benzol, nach ANGELI (*R. A. L.* [5] **22 I**, 847) wahrscheinlich C_6H_5·N(:O):N·C_6H_4·N:N(:O)·C_6H_5. *B.* Neben der bei 148° schmelzenden γ-Form und Phenol-⟨4azo4⟩-azoxybenzol aus der bei 155° schmelzenden β-Form beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure bei 0° (A., *R. A. L.* [5] **22 I**, 849). - Orangegelbe Blättchen (aus Benzol). F: 168°. Leicht löslich in heißem Benzol. — Liefert bei der Reduktion mit Aluminiumamalgam in Äther und folgenden Oxydation mit Quecksilberoxyd 1.4-Bis-benzolazo-benzol. Reagiert nicht mit Brom in der Kälte; mit Brom in der Wärme entsteht ein Polybromderivat. Beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf 100° entstehen Benzol-⟨1azo1⟩-benzol-⟨4azo4⟩-phenol und ein schwarzes, in Alkalien mit roter Farbe lösliches Pulver.

b) Form vom Schmelzpunkt 155°, β-1.4-Bis-benzolazoxy-benzol, nach ANGELI (*R. A. L.* [5] **22 I**, 357) wahrscheinlich C_6H_5·N:N(:O)·C_6H_4·N(:O):N·C_6H_5. *B.* Aus 1.4-Bis-benzolazo-benzol beim Behandeln mit konz. Wasserstoffperoxyd in essigsaurer Lösung (A.). — Gelbe Blättchen. F: 155°. — Liefert in äther. Lösung beim Behandeln mit Aluminiumamalgam und darauf mit Quecksilberoxyd 1.4-Bis-benzolazo-benzol (A., *R. A. L.* [5] **22 I**, 847). Beim Behandeln mit Brom und Eisenpulver in der Kälte erhält man eine Verbindung $C_{18}H_{12}O_2N_4Br_2$ (gelbe Krystalle aus Benzol; F: ca. 200°) (A., *R. A. L.* [5] 22 I, 358). Bei Einw. von konz. Schwefelsäure bei 0° entstehen die bei 168° schmelzende α-Form und die bei 148° schmelzende γ-Form des 1.4-Bis-benzolazoxy-benzols neben Phenol ⟨4azo4⟩-azoxybenzol (A., *R. A. L.* [5] **22 I**, 848). Bei längerer Behandlung mit konz. Schwefelsäure bei Zimmertemperatur sowie beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad bilden sich Benzol-⟨1azo1⟩-benzol-⟨4azo4⟩-phenol und ein schwarzes, in Alkalien mit roter Farbe lösliches Pulver, das in den meisten Lösungsmitteln unlöslich ist (A., *R. A. L.* [5] **22 I**, 358). — Gibt mit konz. Schwefelsäure bei 100° eine violette Färbung (A., *R. A. L.* [5] **22 I**, 360).

c) Form vom Schmelzpunkt 148°, γ-1.4-Bis-benzolazoxy-benzol, nach ANGELI (*R. A. L.* [5] **22 I**, 847) wahrscheinlich C_6H_5·N(:O):N·C_6H_4·N(:O):N·C_6H_5. *B.* Neben der bei 168° schmelzenden α-Form und Phenol-⟨4azo4⟩-azoxybenzol aus der bei 155° schmelzenden β-Form beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure bei 0° (A., *R. A. L.* [5] **22 I**, 850). — Orangerote Blättchen (aus Ligroin). F: 148°. — Bei der Reduktion mit Aluminiumamalgam und folgenden Behandlung mit Quecksilberoxyd entsteht 1.4-Bis-benzolazo-benzol.

4.4'-Bis-benzolazoxy-azoxybenzol $C_{24}H_{18}O_3N_6$ = C_6H_5·(N_2O)·C_6H_4·(N_2O)·C_6H_4·(N_2O)·C_6H_5, nach ANGELI (*R. A. L.* [5] **22 I**, 360) C_6H_5·N:N(:O)·C_6H_4·N(:O):N·C_6H_4·N(:O):N·C_6H_5. *B.* Aus 4.4'-Bis-benzolazo-azobenzol beim Behandeln mit konz. Wasserstoffperoxyd in essigsaurer Lösung (VALORI, *R. A. L.* [5] **23 II**, 215). Aus 4.4'-Bis-benzolazo-azoxybenzol beim Erwärmen mit konz. Wasserstoffperoxyd in essigsaurer Lösung (ANGELI, *R. A. L.* [5] **22 I**, 359; V.). — Goldgelbe Krystalle (aus Benzol oder Petroläther). Schmilzt bei 230°, wird nach kurzer Zeit bei dieser Temperatur trübe und zäh und verflüssigt sich gegen 240° unter Zersetzung (A.). — Liefert beim Behandeln mit Brom und Eisenpulver bei Zimmertemperatur eine Verbindung $C_{24}H_{16}O_3N_6Br_2$ (gelbes krystallines Pulver; zersetzt sich gegen 265°; schwer löslich in Benzol) (A.). Gibt mit konz. Schwefelsäure bei 100° eine blaue Lösung, aus der man durch Zusatz von Wasser ein in Alkalien mit roter Farbe lösliches Produkt erhält (A.).

C. Azoxyderivate der Oxy-Verbindungen, Oxy-azoxy-Verbindungen.

1. Azoxyderivate der Monooxy-Verbindungen.

Azoxyderivate der Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-6}O$.

1. Azoxyderivate des Phenols C_6H_6O = C_6H_5·OH.

2.2'-Dioxy-azoxybenzol, o.o'-Azoxyphenol $C_{12}H_{10}O_3N_2$ = $ON_2(C_6H_4·OH)_2$. *B.* Aus 2.2'-Bis-p-toluolsulfonyloxy-azoxybenzol in Aceton beim Kochen mit konz. Kalilauge (TAUDISCH, HAFTKA, *B.* **50**, 332). — Hellgelbe Krystalle (aus Xylol). F: 154—155°. —Gibt ein tabakbraunes Kupfersalz.

2.2'-Bis-p-toluolsulfonyloxy-azoxybenzol $C_{26}H_{22}O_7N_2S_2 = ON_2(C_6H_4\cdot O\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Erwärmen von p-Toluolsulfonsäure-[2-hydroxylamino-phenylester] (S. 12) mit p-Toluolsulfonsäure-[2-nitroso-phenylester] in Essigester (BAUDISCH, HAFTKA, *B.* **50**, 332). — Strohgelbe Krystalle (aus Chloroform oder Aceton). F: 145—147°. — Liefert beim Kochen mit Kalilauge und Aceton 2.2'-Dioxy-azoxybenzol.

5.5'-Dinitro-2.2'-dimethoxy-azoxybenzol $C_{14}H_{12}O_7N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2.4-Dinitro-anisol durch elektrolytische Reduktion in alkal. Lösung an einer Quecksilberkathode oder in fast neutraler Lösung an einer Kupfer- oder Silberkathode (BRAND, EISENMENGER, *J. pr.* [2] **87**, 495, 506). Aus 4-Nitro-2-hydroxylamino-anisol bei Einw. von alkoh. Natronlauge (BR., EI.). — Blättchen (aus Benzol). F: 209°.

$ON_2[C_6H_3(O\cdot CH_3)(NO_2)]_2$

2.2'-Bis-methylsulfon-azoxybenzol $C_{14}H_{14}O_5N_2S_2 = ON_2(C_6H_4\cdot SO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Methyl-[2-nitro-phenyl]-sulfon durch Reduktion mit Zinkstaub in Essigsäure (CLAASZ, *B.* **45**, 1026). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 222°.

3.3'-Dirhodan-azoxybenzol $C_{14}H_8ON_4S_2 = ON_2(C_6H_4\cdot S\cdot CN)_2$. *B.* Bei der elektrolytischen Reduktion von 3-Nitro-1-rhodan-benzol in verdünnter alkoholischer Salzsäure an einer Kupferkathode (FICHTER, SCHONLAU, *B.* **48**, 1151). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 96°. — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine rotviolette Färbung.

3.3'-Bis-[6-methylamino-3-methyl-phenylsulfon]-azoxybenzol $C_{28}H_{28}O_5N_4S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3'-Nitro-6-methylamino-3-methyl-diphenylsulfon beim Erwärmen mit Natriummethylat in Methanol auf dem Wasserbad (WITT, TRUTTWIN, *B.* **47**, 2789, 2794). — Gelb. F: 330°. Unlöslich in den meisten gebräuchlichen Lösungsmitteln, löslich in siedendem Anilin und siedendem Nitrobenzol; aus dem letztgenannten Lösungsmittel scheiden sich orangerote Krystalle aus, die 2 Mol Nitrobenzol enthalten und sich in Chloroform mit gelber Farbe unter Abspaltung von Nitrobenzol lösen. — Liefert bei der Reduktion mit Zinnchlorür in Eisessig + Salzsäure 2.2'-Bis-[6-methylamino-3-methyl-phenylsulfon]-benzidin (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 331). — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe; beim Verdünnen der Lösung mit Wasser entsteht ein dunkelrotes Produkt.

$ON_2[C_6H_4\cdot SO_2\cdot C_6H_3(CH_3)(NH\cdot CH_3)]_2$

4-Oxy-azoxybenzol, p-Oxy-azoxybenzol $C_{12}H_{10}O_2N_2 = C_6H_5\cdot(N_2O)\cdot C_6H_4\cdot OH$.

a) Höherschmelzende Form, α-4-Oxy-azoxybenzol, nach ANGELI (*R. A. L.* [5] **23** II, 32; *G.* **46** II, 106) $C_6H_5\cdot N(:O):N\cdot C_6H_4\cdot OH$ *(S. 636)*. *B.* Neben der β-Form aus 4-Oxy-azobenzol beim Behandeln mit konz. Wasserstoffperoxyd in essigsaurer Lösung auf dem Wasserbad (A., *R. A. L.* [5] **23** I, 566). Aus α-4-Acetoxy-azoxybenzol beim Verseifen mit alkoh. Kalilauge (A., *R. A. L.* [5] **23** I, 564). — Trennung von der β-Form: A., *R. A. L.* [5] **23** II, 34. — Färbt sich am Licht bald orangerot (A., *R. A. L.* [5] **23** II, 35). Liefert beim Behandeln mit 1 Mol Brom in Chloroform 3-Brom-4-oxy-azoxybenzol, mit überschüssigem Brom in Chloroform daneben auch 3.5-Dibrom-4-oxy-azoxybenzol (A., *R. A. L.* [5] **23** II, 36). Bei Einw. von Salpetersäure (D: 1,48) in Eisessig entsteht 3.5-Dinitro-4-oxy-azoxybenzol (VALORI, *R. A. L.* [5] **23** II, 291).

b) Niedrigerschmelzende Form, β-4-Oxy-azoxybenzol, nach ANGELI (*R. A. L.* [5] **23** II, 33; *G.* **46** II, 106) $C_6H_5\cdot N:N(:O)\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Neben der α-Form aus 4-Oxy-azobenzol beim Behandeln mit konz. Wasserstoffperoxyd in essigsaurer Lösung auf dem Wasserbad (A., *R. A. L.* [5] **23** I, 566). Aus β-4-Acetoxy-azoxybenzol beim Verseifen mit alkoh. Kalilauge (A., *R. A. L.* [5] **23** I, 564). — Trennung von der α-Form: A., *R. A. L.* [5] **23** II, 34. — Gelbe Prismen (aus Benzol). F: 117° (A., *R. A. L.* [5] **23** II, 35). — Färbt sich am Licht orangerot (A., *R. A. L.* [5] **23** II, 35). Liefert beim Behandeln mit Brom in Chloroform eine Verbindung $C_{12}H_8O_2N_2Br_2$, die bei 141° unscharf schmilzt, sowie ein Produkt vom Schmelzpunkt 173° (A., *R. A. L.* [5] **23** II, 39). Bei Einw. von Salpetersäure (D: 1,48) in Eisessig entstehen 3-Nitro-4-oxy-azoxybenzol, 3.4'-Dinitro-4-oxy-azoxybenzol und eine Verbindung $C_{12}H_9O_4N_3$ vom Schmelzpunkt 263° (VALORI, *R. A. L.* [5] **23** II, 288, 292).

4'-Brom-4-oxy-azoxybenzol $C_{12}H_9O_2N_2Br = C_6H_4Br\cdot(N_2O)\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Aus 4'-Brom-4-oxy-azobenzol beim Behandeln mit konz. Wasserstoffperoxyd in essigsaurer Lösung (ANGELI, *R. A. L.* [5] **23** I, 567). — Gelbes krystallines Pulver (aus Benzol). F: 156°. Löslich in Alkalien. — Liefert bei Einw. von überschüssigem Brom 3.5.4'-Tribrom-4-oxy-azoxybenzol (A., *R. A. L.* [5] **23** II, 37).

4-Äthoxy-azoxybenzol, p-Äthoxy-azoxybenzol $C_{14}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5\cdot(N_2O)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$.

a) Niedrigerschmelzende Form, α-4-Äthoxy-azoxybenzol, nach ANGELI, VALORI (*R. A. L.* [5] **21** I, 731) $C_6H_5\cdot N(:O):N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Neben der β-Form aus 4-Äthoxy-azobenzol beim Behandeln mit konz. Wasserstoffperoxyd in essigsaurer Lösung bei 70—80° (A., V., *R. A. L.* [5] **21** I, 731). Aus α-4-Oxy-azoxybenzol bei Einw. von Äthyljodid und Natriumäthylat (A., *R. A. L.* [5] **23** I, 567). — Gelbe Krystalle (aus Ligroin). F: 72° (A., V.; A.). Ist in Ligroin schwerer löslich als die β-Form (A., V.). — Liefert beim Behandeln mit Aluminiumamalgam in Äther und darauf mit gelbem Quecksilberoxyd 4-Äthoxy-azobenzol (A., V.). Geht bei Einw. von Salpetersäure (D: 1,48) in Eisessig in 3-Nitro-4-äthoxy-azoxybenzol über (V., *R. A. L.* [5] **23** II, 290).

b) Höherschmelzende Form, β-4-Äthoxy-azoxybenzol, nach ANGELI, VALORI (*R. A. L.* [5] **21** I, 731) $C_6H_5\cdot N:N(:O)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Neben der α-Form aus 4-Äthoxy-azobenzol beim Behandeln mit konz. Wasserstoffperoxyd in essigsaurer Lösung (A., V., *R. A. L.* [5] **21** I, 731). Aus β-4-Oxy-azoxybenzol bei Einw. von Äthyljodid in Gegenwart von Natriumäthylat (A., *R. A. L.* [5] **23** I, 566). — Schwach gelblich. F: 75° (A.). Leichter löslich in Ligroin als das Isomere (A., V.). — Liefert bei der Reduktion mit Aluminiumamalgam in Äther und folgenden Oxydation mit gelbem Quecksilberoxyd 4-Äthoxy-azobenzol (A., V.). Bei der Bromierung entsteht eine Verbindung $C_{14}H_{13}O_2N_2Br$ (F: 130°) (A., V.); mit überschüssigem Brom in Eisessig entsteht 3.4′-Dibrom-4-äthoxy-azoxybenzol (V., *R. A. L.* [5] **23** II, 291).

4′-Brom-4-äthoxy-azoxybenzol $C_{14}H_{13}O_2N_2Br = C_6H_4Br\cdot(N_2O)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4′-Brom-4-oxy-azoxybenzol beim Behandeln mit Äthyljodid und Natriumäthylat (ANGELI, *R. A. L.* [5] **23** I, 568). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 123°. — Liefert bei der Reduktion mit Aluminiumamalgam und folgenden Oxydation mit Quecksilberoxyd 4′-Brom-4-äthoxy-azobenzol.

4-Acetoxy-azoxybenzol, p-Acetoxy-azoxybenzol $C_{14}H_{12}O_3N_2 = C_6H_5\cdot(N_2O)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$.

a) Höherschmelzende Form, α-4-Acetoxy-azoxybenzol nach ANGELI (*R. A. L.* [5] **23** I, 560) $C_6H_5\cdot N(:O):N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$ (*S. 637*). *B.* Neben der β-Form aus 4-Acetoxy-azobenzol beim Behandeln mit konz. Wasserstoffperoxyd in essigsaurer Lösung bei 80° (A., *R. A. L.* [5] **23** I, 564). — Blättchen (aus Alkohol). F: 89° (A., *R. A. L.* [5] **23** I, 567).

b) Niedrigerschmelzende Form, β-4-Acetoxy-azoxybenzol, nach ANGELI (*R. A. L.* [5] **23** I, 560) $C_6H_5\cdot N:N(:O)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Neben der α-Form aus 4-Acetoxy-azobenzol beim Behandeln mit konz. Wasserstoffperoxyd in essigsaurer Lösung bei 80° (A., *R. A. L.* [5] **23** I, 564). Aus β-4-Oxy-azoxybenzol beim Kochen mit Acetanhydrid (A., *R. A. L.* [5] **23** I, 567). — Gelbliche Schuppen. F: 73°.

4-Benzoyloxy-azoxybenzol, p-Benzoyloxy-azoxybenzol $C_{19}H_{14}O_3N_2 = C_6H_5\cdot(N_2O)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$.

a) Höherschmelzende Form, α-4-Benzoyloxy-azoxybenzol, nach ANGELI (*R. A. L.* [5] **23** II, 32) $C_6H_5\cdot N(:O):N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus α-4-Oxy-azoxybenzol beim Behandeln mit Benzoylchlorid in alkal. Lösung (ANGELI, *R. A. L.* [5] **23** II, 35). — Gelbe Prismen (aus Benzol). F: 168°.

b) Niedrigerschmelzende Form, β-4-Benzoyloxy-azoxybenzol, nach ANGELI (*R. A. L.* [5] **23** II, 32) $C_6H_5\cdot N:N(:O)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus β-4-Oxy-azoxybenzol beim Behandeln mit Benzoylchlorid in alkal. Lösung (ANGELI, *R. A. L.* [5] **23** II, 35). — Gelbliche Nadeln (aus Benzol). F: 128°.

4.4′-Dimethoxy-azoxybenzol, p.p′-Azoxyanisol $C_{14}H_{14}O_3N_2 = ON_2(C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)_2$ (*S. 637*). Die krystallinisch-flüssige Form kann bei Zimmertemperatur durch Verdunsten der Lösungen erhalten werden; sie geht nach wenigen Sekunden in eine feste unbeständige Form über, die sich bald in eine beständige Form verwandelt (GAUBERT, *C. r.* **163**, 393). F: 117,3°; Klärpunkt: 135,9° (PUSCHIN, GREBENSCHTSCHIKOW, Ж. **44**, 1730; *C.* **1913** I, 617); F: 118,5°; Klärpunkt: 135,6° (SVEDBERG, *Ann. Phys.* [4] **44**, 1132). Abhängigkeit der Temperaturgrenzen des krystallinisch-flüssigen Zustandes vom Druck zwischen 1 und 2500 kg/cm²: P., GR. D; zwischen 115° (1,171) und 211° (1,080): JAEGER, *Z. anorg. Ch.* **101**, 152. Viscosität im anisotropen Gebiet: SCHENCK, HEMPELMANN, *C.* **1910** I, 1571; PICK, *Ph. Ch.* **77**, 584. Oberflächenspannung im anisotropen Gebiet bei 115°: 40,1 dyn/cm, bei 129,5°: 36,4 dyn/cm; im isotropen Gebiet bei 138,1°: 37,9 dyn/cm, bei 211°: 31,4 dyn/cm (J.). Absorptionsspektrum in Lösung: PURVIS, *Soc.* **107**, 663. Über die Lichtabsorption der krystallinisch-flüssigen Phase und ihre Änderung im elektrischen Feld vgl. BJÖRNSTÅHL, *Ann. Phys.* [4] **56**, 172, 175, 187. Dielektrizitätskonstante: SVEDBERG, *Ann. Phys.* [4] **49**, 452; BJ., *Ann. Phys.* [4] **56**, 198. Elektrische Leitfähigkeit: Sv., *Ann. Phys.* [4] **44**, 1132; **49**, 446. Zustandsdiagramm des Systems mit caprinsaurem Cholesterin: LEHMANN, *Ph. Ch.*

73, 611. Dichte und Viscosität von Gemischen mit p.p'-Azoxyphenetol bei 136°: PICK, *Ph. Ch.* **77**, 584. Elektrische Leitfähigkeit von Lösungen verschiedener Substanzen in anisotropem p.p'-Azoxyanisol: Sv., *Ann. Phys.* [4] **44**, 1134; in anisotropem und isotropem p.p'-Azoxyanisol: Sv., *Ann. Phys.* [4] **49**, 446. Optisches Verhalten der mit Zusätzen versehenen krystallinisch-flüssigen Phase: VORLÄNDER, HUTH, *Ph. Ch.* **75**, 642; GAUBERT, *C. r.* **153**. 1159; **167**, 1075; LEHMANN, *Ann. Phys.* [4] **35**, 216. Orientierung der anisotropen Phase im Magnetfeld: MAUGUIN, *C. r.* **152**, 1680; Sv., *Ann. Phys.* [4] **44**, 1134; beim Reiben und im elektrischen Feld: GRANDJEAN, *C. r.* **167**, 494; BJ.; an Krystallflächen: GR., *C. r.* **163**, 395; **164**, 106, 433. Schwankungen der Orientierung: M., *C. r.* **154**, 1359. — Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol $C_{14}H_{14}O_3N_2 + C_6H_3O_6N_3$. Goldgelbe Tafeln (aus Alkohol). F: 92—93° (SASTRY, *Soc.* **109**, 273).

4.4'-Diäthoxy-azoxybenzol, p.p'-Azoxyphenetol $C_{16}H_{18}O_3N_2 = ON_2(C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5)_2$ *(S. 638)*. F: 138,5°; Klärpunkt: 168° (HOMFRAY, *Soc.* **97**, 1675). D_4^{136} (flüssig): 1,100 (PICK, *Ph. Ch.* **77**, 584). D_4^t zwischen 142,5° (1,094) und 219° (1,014): JAEGER, *Z. anorg. Ch.* **101**, 152. Viscosität bei 136°: PICK. Oberflächenspannung im anisotropen Gebiet bei 142,5°: 31,6 dyn/cm, bei 164°: 28,3 dyn/cm; im isotropen Gebiet bei 168,5°: 29,3 dyn/cm, bei 219°: 25,2 dyn/cm (J.). Absorptionsspektrum in Lösung: PURVIS, *Soc.* **107**, 663. Über die Lichtabsorption der krystallinisch-flüssigen Phase und ihre Änderung im elektrischen Feld sowie bei mechanischer Deformation vgl. BJÖRNSTÅHL, *Ann. Phys.* [4] **56**, 172, 185, 191. Elektrisches Leitvermögen: SVEDBERG, *Ann. Phys.* [4] **44**, 1132; **49**, 445. Löslichkeit von Kohlendioxyd in der krystallinisch-flüssigen und in der amorph-flüssigen Phase: H., *Soc.* **97**, 1675. Dichte und Viscosität von Gemischen mit p.p'-Azoxyanisol bei 136°: PICK. Dielektrizitätskonstante: Sv., *Ann. Phys.* [4] **49**, 452. Elektrische Leitfähigkeit von Lösungen verschiedener Substanzen in anisotropem p.p'-Azoxyphenetol: Sv., *Ann. Phys.* [4] **44**, 1133; *C.* **1916** II, 211; in anisotropem und isotropem p.p'-Azoxyphenetol: Sv., *Ann. Phys.* [4] **49**, 445. Elektrische Doppelbrechung von Lösungen in Benzol: LIPPMANN, *Z. El. Ch.* **17**, 15. Optisches Verhalten der anisotropen Phase: MAUGUIN, *C. r.* **151**, 886, 1141; FRIEDEL, GRANDJEAN, *C. r.* **151**, 328, 988; **152**, 322; *C.* **1910** II, 711. Optisches Verhalten der mit Zusätzen versehenen krystallinisch-flüssigen Form: LEHMANN, *Ann. Phys.* [4] **35**, 213; GAUBERT, *C. r.* **153**, 575, 1159. Orientierung der anisotropen Phase im Magnetfeld: M., *C. r.* **152**, 1680; Sv., *Ann. Phys.* [4] **44**, 1134; beim Reiben: GR., *C. r.* **167**, 494; BJ.; an Krystallflächen: GR., *C. r.* **163**, 395; **164**, 106. Über die Struktur des reinen und des mit Zusätzen versehenen krystallinisch-flüssigen p.p'-Azoxyphenetols vgl. WULFF, *Ann. Phys.* [4] **35**, 182; DEISCHA, *Z. Kr.* **50**, 24. — Liefert beim Behandeln mit Brom in Chloroform 3-Brom-4.4'-diäthoxy-azoxybenzol, mit überschüssigem Brom ohne Lösungsmittel 3.3'-Dibrom-4.4'-diäthoxy-azoxybenzol und in geringer Menge eine Verbindung $C_{16}H_{16}O_3N_2Br_2$ (hellgelbes krystallines Pulver; F: 165°; unlöslich in Alkohol) (VALORI, *R. A. L.* [5] **23** II, 288). Beim Behandeln der essigsauren Lösung mit Salpetersäure (D: 1,45) erhält man 3-Nitro-4.4'-diäthoxy-azoxybenzol; mit viel Salpetersäure (D: 1,48) entsteht 3.3'-Dinitro-4.4'-diäthoxy-azoxybenzol (V.).

1-Benzolazoxy-4-[4-oxy-benzolazoxy]-benzol $C_{18}H_{14}O_3N_4 = C_6H_5\cdot(N_2O)\cdot C_6H_4\cdot(N_2O)\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Die folgenden drei Formen wurden von ANGELI (*R. A. L.* [5] **23** I, 568) aus Benzol-⟨1azo1⟩-benzol-⟨4azo4⟩-phenol beim Erwärmen mit konz. Wasserstoffperoxyd in essigsaurer Lösung auf dem Wasserbad erhalten. — Form vom Schmelzpunkt 175°. Gelbe Nadeln (aus Benzol). Ziemlich leicht löslich in Benzol. — Form vom Schmelzpunkt 185°. Citronengelbe Krystalle (aus Benzol). — Form vom Schmelzpunkt 200°. Sehr schwer löslich in Benzol. — Alle drei Formen geben krystallinisch-flüssige Schmelzen.

1-Benzolazoxy-4-[4-äthoxy-benzolazoxy]-benzol $C_{20}H_{18}O_3N_4 = C_6H_5\cdot(N_2O)\cdot C_6H_4\cdot(N_2O)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 1-Benzolazoxy-4-[4-oxy-benzolazoxy]-benzol vom Schmelzpunkt 185° bei Einw. von Äthyljodid und Natriumäthylat (ANGELI, *R. A. L.* [5] **23** I, 569). Aus Benzol-⟨1azo1⟩-benzol-⟨4azo4⟩-phenetol beim Behandeln mit konz. Wasserstoffperoxyd in essigsaurer Lösung (A.). — Gelbe Krystalle (aus Benzol). Schmilzt bei 125° unter Bildung einer trüben Flüssigkeit (krystallinisch-flüssige Phase), die bei höherer Temperatur klar wird.

3-Brom-4-oxy-azoxybenzol $C_{12}H_9O_2N_2Br = C_6H_5\cdot(N_2O)\cdot C_6H_3Br\cdot OH$, nach ANGELI (*R. A. L.* [5] **23** II, 32) $C_6H_5\cdot N(:O):N\cdot C_6H_3Br\cdot OH$. *B.* Aus α-4-Oxy-azoxybenzol bei Einw. von 1 Mol Brom in Chloroform (A., *R. A. L.* [5] **23** II, 36). — Gelblichgraue Prismen (aus Benzol). F: 180°. Löslich in Alkalien mit gelber Farbe. — Liefert beim Behandeln mit überschüssigem Brom 3.5-Dibrom-4-oxy-azoxybenzol.

3.4'-Dibrom-4-äthoxy-azoxybenzol $C_{14}H_{12}O_2N_2Br_2 = C_6H_4Br\cdot(N_2O)\cdot C_6H_3Br\cdot O\cdot C_2H_5$, nach VALORI (*R. A. L.* [5] **23** II, 287) $C_6H_4Br\cdot N:N(:O)\cdot C_6H_3Br\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus β-4-Äthoxy-azoxybenzol beim Behandeln mit überschüssigem Brom in Eisessig (V., *R. A. L.* [5] **23** II,

291). — Amorphes Pulver (aus Alkohol). F: 135°. — Liefert bei Einw. von Zinn und Salzsäure 4-Brom-anilin und 2-Brom-4-amino-phenetol (A., *R. A. L.* [5] **23** II, 287).

3-Brom-4.4'-diäthoxy-azoxybenzol $C_{16}H_{17}O_3N_2Br = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot (N_2O)\cdot C_6H_3Br\cdot O\cdot C_2H_5$, nach VALORI (*R. A. L.* [5] **23** II, 285) $C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot N(:O):N\cdot C_6H_3Br\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus p.p'-Azoxyphenetol und Brom in Chloroform (V., *R. A. L.* [5] **23** II, 288). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 126°. — Liefert beim Behandeln mit Zinn und alkoh. Salzsäure Phenetidin und 2-Brom-4-amino-phenetol.

3.3'-Dibrom-4.4'-diäthoxy-azoxybenzol $C_{16}H_{16}O_3N_2Br_2 = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_3Br\cdot (N_2O)\cdot C_6H_3Br\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus p.p'-Azoxyphenetol beim Behandeln mit überschüssigem Brom (VALORI, *R. A. L.* [5] **23** II, 289). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 153°. Schwer löslich in Alkohol. — Liefert beim Erwärmen mit Zinn und alkoh. Salzsäure 2-Brom-4-amino-phenetol.

3.5-Dibrom-4-oxy-azoxybenzol $C_{12}H_8O_2N_2Br_2 = C_6H_5\cdot (N_2O)\cdot C_6H_2Br_2\cdot OH$, nach ANGELI (*R. A. L.* [5] **23** II, 32) $C_6H_5\cdot N(:O):N\cdot C_6H_2Br_2\cdot OH$. *B.* Aus α-4-Oxy-azoxybenzol und überschüssigem Brom in Chloroform (ANGELI, *R. A. L.* [5] **23** II, 36). Aus 3-Brom-4-oxy-azoxybenzol beim Behandeln mit überschüssigem Brom (A.). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). F: 174°. Löslich in Alkalien. — Liefert bei Einw. von Zink in essigsaurer Lösung Anilin und 2.6-Dibrom-4-amino-phenol; beim Behandeln mit Zink in Sodalösung erhält man Anilin und 4-Amino-phenol.

3.5.4'-Tribrom-4-oxy-azoxybenzol $C_{12}H_7O_2N_2Br_3 = C_6H_4Br\cdot (N_2O)\cdot C_6H_2Br_2\cdot OH$. *B.* Aus 4'-Brom-4-oxy-azoxybenzol und überschüssigem Brom (ANGELI, *R. A. L.* [5] **23** II, 37). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). F: 197°. Löslich in Alkalien. — Liefert bei Einw. von Zink in essigsaurer Lösung 4-Brom-anilin und 2.6-Dibrom-4-amino-phenol.

3-Nitro-4-oxy-azoxybenzol $C_{12}H_9O_4N_3 = C_6H_5\cdot (N_2O)\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot OH$, nach VALORI (*R. A. L.* [5] **23** II, 288) $C_6H_5\cdot N:N(:O)\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot OH$. *B.* Neben anderen Produkten aus β-4-Oxy-azoxybenzol beim Behandeln mit Salpetersäure (D: 1,48) in Eisessig (VALORI, *R. A. L.* [5] **23** II, 292). — Nadeln (aus Alkohol). F: 171°. Ziemlich leicht löslich in Benzol.

3.4'-Dinitro-4-oxy-azoxybenzol $C_{12}H_8O_6N_4 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot (N_2O)\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot OH$, nach VALORI (*R. A. L.* [5] **23** II, 288) $O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:N(:O)\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot OH$. *B.* Neben anderen Produkten aus β-4-Oxy-azoxybenzol beim Behandeln mit Salpetersäure in Eisessig (V.). — F: 185°.

3-Nitro-4-äthoxy-azoxybenzol $C_{14}H_{13}O_4N_3 = C_6H_5\cdot (N_2O)\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot O\cdot C_2H_5$, nach VALORI (*R. A. L.* [5] **23** II, 286) $C_6H_5\cdot N(:O):N\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus α-4-Äthoxy-azoxybenzol beim Behandeln mit Salpetersäure (D: 1,48) in Eisessig (V., *R. A. L.* [5] **23** II, 290). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 128°. Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol. — Liefert beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad 3-Nitro-4-oxy-azobenzol.

3-Nitro-4.4'-diäthoxy-azoxybenzol $C_{16}H_{17}O_5N_3 = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot (N_2O)\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot O\cdot C_2H_5$, nach VALORI (*R. A. L.* [5] **23** II, 285) $C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot N(:O):N\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus p.p'-Azoxyphenetol beim Behandeln mit Salpetersäure (D: 1,45) in essigsaurer Lösung (V., *R. A. L.* [5] **23** II, 290). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 153°.

3.3'-Dinitro-4.4'-diäthoxy-azoxybenzol $C_{16}H_{16}O_7N_4 = (C_2H_5\cdot O)(O_2N)C_6H_3\cdot (N_2O)\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus p.p'-Azoxyphenetol bei Einw. von Salpetersäure (D: 1,48) in Eisessig (VALORI, *R. A. L.* [5] **23** II, 290). — Gelbliches krystallines Pulver (aus Alkohol). F: 185°. Leicht löslich in Eisessig, schwer in Alkohol.

3.5-Dinitro-4-oxy-azoxybenzol $C_{12}H_8O_6N_4 = C_6H_5\cdot (N_2O)\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot OH$, nach VALORI (*R. A. L.* [5] **23** II, 287) $C_6H_5\cdot N(:O):N\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot OH$. *B.* Aus α-4-Oxy-azoxybenzol bei Einw. von Salpetersäure (D: 1,48) in Eisessig (V., *R. A. L.* [5] **23** II, 291). — Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 197°. Schwer löslich in Alkohol.

4.4'-Bis-methylmercapto-azoxybenzol $C_{14}H_{14}ON_2S_2 = CH_3\cdot S\cdot C_6H_4\cdot (N_2O)\cdot C_6H_4\cdot S\cdot CH_3$. *B.* Aus Methyl-[4-nitro-phenyl]-sulfid beim Behandeln mit Natriummethylat in siedendem Methanol (BRAND, WIRSING, *B.* **45**, 1763). — Hellgelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 135—136°. Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol, leicht in heißem Eisessig.

4.4'-Bis-methylsulfon-azoxybenzol $C_{14}H_{14}O_5N_2S_2 = CH_3\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot (N_2O)\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Methyl-[4-amino-phenyl]-sulfid beim Behandeln mit konz. Wasserstoffperoxyd in essigsaurer Lösung (ZINCKE, JÖRG, *B.* **44**, 625). — Gelbe Schuppen (aus Eisessig). F: 264°. Ziemlich leicht löslich in Eisessig, schwer in den meisten übrigen Lösungsmitteln.

p.p'-Azoxydimethylphenylsulfoniumhydroxyd $C_{16}H_{22}O_3N_2S_2 = HO\cdot S(CH_3)_2\cdot C_6H_4\cdot (N_2O)\cdot C_6H_4\cdot S(CH_3)_2\cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus 4.4'-Bis-methylmercapto-azoxybenzol beim Erwärmen mit überschüssigem Dimethylsulfat und folgenden Behandeln mit Kaliumjodid in wäßr. Lösung (BRAND, WIRSING, *B.* **45**, 1764). — Jodid $ON_2(C_8H_{10}S\cdot I)_2$. Hellgelbe Nadeln. Schmilzt unscharf bei 130—132° (unter Zers.). Leicht löslich in heißem, löslich in kaltem Wasser, sehr schwer löslich in wäßr. Kaliumjodid-Lösung.

4.4′-Bis-äthylmercapto-azoxybenzol $C_{16}H_{18}ON_2S_2 = C_2H_5\cdot S\cdot C_6H_4\cdot(N_2O)\cdot C_6H_4\cdot S\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Äthyl-[4-nitro-phenyl]-sulfid beim Kochen mit Natriummethylat in Methanol (Brand, Wirsing, *B.* **46**, 824). — Blaßgelbe Nadeln (aus Eisessig oder Alkohol). F: 97—98°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

4.4′-Dirhodan-azoxybenzol $C_{14}H_8ON_4S_2 = NC\cdot S\cdot C_6H_4\cdot(N_2O)\cdot C_6H_4\cdot S\cdot CN$. *B.* Aus 4-Nitro-1-rhodan-benzol bei der elektrolytischen Reduktion an einer Kupferkathode in alkoh. Salzsäure (Fichter, Beck, *B.* **44**, 3642). — Rötlichgelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 170° bis 171°. Langsam löslich in siedender Natronlauge. — Färbt sich bei Einw. von konz. Schwefelsäure tiefrotviolett.

2. Azoxyderivate der Monooxy-Verbindungen C_7H_8O.

1. *Azoxyderivat des 2-Oxy-toluols (o-Kresols)* $C_7H_8O = CH_3\cdot C_6H_4\cdot OH$.

3.3′-Bis-methylsulfon-4.4′-dimethyl-azoxybenzol $C_{16}H_{18}O_5N_2S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Amino-2-methylmercapto-toluol bei wochenlangem Behandeln mit konz. Wasserstoffperoxyd in essigsaurer Lösung (Zincke, Rollhäuser, *B.* **45**, 1508). — Gelbbraune Nadeln (aus Eisessig). F: 213° bis 215°. Ziemlich leicht löslich in Chloroform und heißem Eisessig, schwer in Alkohol.

$ON_2[\cdot C_6H_3(SO_2\cdot CH_3)\cdot CH_3]_2$

2. *Azoxyderivat des 4-Oxy-toluols (p-Kresols)* $C_7H_8O = CH_3\cdot C_6H_4\cdot OH$.

6.6′-Bis-methylsulfon-3.3′-dimethyl-azoxybenzol $C_{16}H_{18}O_5N_2S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3-Amino-4-methylmercapto-toluol beim Behandeln mit konz. Wasserstoffperoxyd in essigsaurer Lösung (Zincke, Röse, *A.* **406**, 136). — Bräunlichgelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 254°. Schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

$ON_2[\cdot C_6H_3(CH_3)(SO_2\cdot CH_3)]_2$

3. *Azoxyderivat des ω-Oxy-toluols (Benzylalkohols)* $C_7H_8O = C_6H_5\cdot CH_2\cdot OH$.

2.2′-Bis-oxymethyl-azoxybenzol, o.o′-Azoxybenzylalkohol $C_{14}H_{14}O_3N_2 = ON_2(C_6H_4\cdot CH_2\cdot OH)_2$ *(S. 640)*. *B.* Aus 2-Nitro-benzylalkohol durch Reduktion mit Zinkstaub in 50%ıger Essigsäure anfangs unter Kühlung, dann bei 40° (Heller, *B.* **43**, 1915). — Strohgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 123°.

2. Azoxyderivate der Dioxy-Verbindungen.

Azoxyderivate des 1.2-Dioxy-benzols (Brenzcatechins) $C_6H_6O_2 = C_6H_4(OH)_2$.

3.4.3′.4′-Tetramethoxy-azoxybenzol, 4.4′-Azoxyveratrol $C_{16}H_{18}O_5N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Nitro-veratrol beim Kochen mit Natriummethylat in Methanol (Robinson, *Soc.* **111**, 114). — Gelbe Nadeln (aus Aceton). F: 155—156°. Schwer löslich in Alkohol, löslich in Eisessig, Chloroform und Essigester, leicht löslich in Benzol. — Liefert beim Erhitzen mit Eisenfeilspänen 4.4′-Azoveratrol. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit hellroter Farbe unter Zersetzung.

$ON_2[\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot O\cdot CH_3]_2$

6-Brom-3.4.3′.4′-tetramethoxy-azoxybenzol $C_{16}H_{17}O_5N_2Br = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot(N_2O)\cdot C_6H_2Br(O\cdot CH_3)_2$, nach Robinson (*Soc.* **111**, 112) $(CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot N(:O):N\cdot C_6H_2Br(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 4.4′-Azoxyveratrol beim Behandeln mit Brom in Eisessig (R., *Soc.* **111**, 115). — Hellgelbe Nadeln (aus Essigester). F: 165°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Aceton und Benzol.

6-Nitro-3.4.3′.4′-tetramethoxy-azoxybenzol $C_{16}H_{17}O_7N_3 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot(N_2O)\cdot C_6H_2(NO_2)(O\cdot CH_3)_2$, nach Robinson (*Soc.* **111**, 112) $(CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot N(:O):N\cdot C_6H_2(NO_2)(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 4.4′-Azoxyveratrol bei Einw. von Salpetersäure (D: 1,42) in Eisessig (R., *Soc.* **111**, 115). — Krystallisiert aus Eisessig, Amylalkohol oder Essigester anfangs in orangefarbenen, dann in gelben Nadeln. F: 185°. Ziemlich leicht löslich in Chloroform, schwer in den meisten anderen organischen Lösungsmitteln. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit hellroter Farbe, die bald in Gelblichbraun übergeht.

6.6′-Dinitro-3.4.3′.4′-tetramethoxy-azoxybenzol $C_{16}H_{16}O_9N_4 = (CH_3\cdot O)_2(O_2N)C_6H_2\cdot(N_2O)\cdot C_6H_2(NO_2)(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus je 1 Teil 4.4′-Azoxyveratrol oder 6-Nitro-3.4.3′.4′-tetramethoxy-azoxybenzol beim Behandeln mit 4 Tln. Salpetersäure (D: 1,42) (Robinson, *Soc.* **111**, 116). — Orangefarbene Blättchen (aus Nitrobenzol). F: 287°. Sehr schwer löslich. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist anfangs braun, wird dann violett und zuletzt indigoblau; beim Verdünnen fällt 6.6′-Dinitro-3.4.3′.4′-tetramethoxy-azobenzol aus.

D. Azoxyderivate der Oxo-Verbindungen.

1. Azoxyderivate der Monooxo-Verbindungen.

a) Azoxyderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-8}O$.

1. Azoxyderivate des Benzaldehyds $C_7H_6O = C_6H_5 \cdot CHO$.

o.o'-Azoxybenzaldehyd $C_{14}H_{10}O_3N_2 = ON_2(C_6H_4 \cdot CHO)_2$ *(S. 640)*. *B.* Aus o.o'-Azoxybenzaldehyd-bis-diäthylacetal durch Verseifung mit verd. Salzsäure in essigsaurer Lösung (BAMBERGER, *B.* **44**, 1971; vgl. auch HELLER, *B.* **49**, 545). — Zur Überführung in das Lacton der 2-[3-Oxy-indazyl-(2)]-benzoesäure (Syst. No. 4553) nach BAMBERGER (*B.* **39**, 4268) durch Belichtung und in 2-[3-Oxy-indazyl-(2)]-benzoesäure (Syst. No. 3567) nach BAMBERGER, LUBLIN (*B.* **42**, 1706) durch Einw. von Natronlauge vgl. BAMBERGER, *B.* **44**, 1972, 1978. o.o'-Azoxybenzaldehyd liefert beim Erwärmen mit Eisessig 2-[3-Oxy-indazyl-(2)]-benzoesäure, deren Lacton und 2-[Indazyl-(2)]-benzoesäure (Syst. No. 3473) (B., *B.* **44**, 1974); daneben entsteht auch „Bisanthranil" (s. u.) (H., *B.* **49**, 527, 545).

Verbindung $C_{14}H_8O_2N_2$, „Bisanthranil". *B.* Beim Erwärmen von o.o'-Hydrazobenzoesäure oder der Verbindung $C_{16}H_{12}O_4N_2$ (S. 203) mit Essigsäureanhydrid (HELLER, *B.* **49**, 541, 544). Beim Erwärmen von o.o'-Azoxybenzaldehyd mit Eisessig (H., *B.* **49**, 545). — Nadeln (aus Ligroin). F: 180—181°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Geht beim Erhitzen über den Schmelzpunkt sowie beim Kochen mit Essigsäure oder Mineralsäuren in dimeres 2-[3-Oxy-indazyl-(2)]-benzoesäure-lacton über. Gibt bei der Oxydation mit Chromsäure in Essigsäure o.o'-Azobenzoesäure. Wird durch Natronlauge unter Bildung von 2-[3-Oxy-indazyl-(2)]-benzoesäure gespalten.

o.o'-Azoxybenzaldehyd-bis-dimethylacetal $C_{18}H_{22}O_5N_2 = ON_2[C_6H_4 \cdot CH(O \cdot CH_3)_2]_2$. *B.* Aus 2-Nitro-benzaldehyd-dimethylacetal beim Kochen mit methylalkoholischer Natriummethylat-Lösung (BAMBERGER, *B.* **44**, 1971). — Tafeln (aus Petroläther). F: 58,5—59,5° (korr.).

o.o'-Azoxybenzaldehyd-bis-diäthylacetal $C_{22}H_{30}O_5N_2 = ON_2[C_6H_4 \cdot CH(O \cdot C_2H_5)_2]_2$. *B.* Aus 2-Nitro-benzaldehyd-diäthylacetal beim Kochen mit Natriummethylat in Methanol (BAMBERGER, *B.* **44**, 1970). — Prismen (aus Alkohol). F: 76,5° (korr.). Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Äther, Benzol und siedendem Ligroin, sehr leicht in siedendem Alkohol.

2. Azoxyderivate des Acetophenons $C_8H_8O = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_3$.

4-Acetyl-azoxybenzol, 4-Benzolazoxy-acetophenon $C_{14}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot (N_2O) \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_3$.

a) Niedrigerschmelzende Form, nach ANGELI (*R. A. L.* [5] **24** I, 1186) $C_6H_5 \cdot N(:O):N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Neben der höherschmelzenden Form aus 4-Acetyl-azobenzol beim Behandeln mit konz. Wasserstoffperoxyd in essigsaurer Lösung (A., *R. A. L.* [5] **24** I, 1187). — Krystalle (aus Ligroin). F: 92°. Leichter löslich in Alkohol als das Isomere. — Liefert beim Behandeln mit Schwefelsäure 4'-Oxy-4-acetyl-azobenzol.

b) Höherschmelzende Form, nach ANGELI (*R. A. L.* [5] **24** I, 1186) $C_6H_5 \cdot N:N(:O) \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Neben der niedrigerschmelzenden Form aus 4-Acetyl-azobenzol beim Behandeln mit konz. Wasserstoffperoxyd in essigsaurer Lösung (A., *R. A. L.* [5] **24** I, 1187). — Krystalle (aus Benzol). F: 132°. — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkal. Lösung höherschmelzende Azoxybenzol-carbonsäure-(4). Bei Einw. von Schwefelsäure entsteht 4'-Oxy-4-acetyl-azobenzol.

Oxim des höherschmelzenden 4-Acetyl-azoxybenzols $C_{14}H_{13}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot (N_2O) \cdot C_6H_4 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_3$, nach ANGELI (*R. A. L.* [5] **24** I, 1188) $C_6H_5 \cdot N:N(:O) \cdot C_6H_4 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_3$. *B.* Aus höherschmelzendem 4-Acetyl-azoxybenzol (A.). — Krystalle (aus Alkohol). F: 181°.

b) Azoxyderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-16}O$.

Azoxyderivat des Benzophenons $C_{13}H_{10}O = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_5$.

4-Benzoyl-azoxybenzol, 4-Benzolazoxy-benzophenon $C_{19}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot (N_2O) \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-Benzoyl-azobenzol bei der Oxydation mit Wasserstoffperoxyd in essigsaurer Lösung (ANGELI, *R. A. L.* [5] **24** I, 1189). — F: 72°.

2. Azoxyderivate der Dioxo-Verbindungen.

2.2′-Azoxyanthrachinon $C_{28}H_{14}O_5N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot(N_2O)\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_4$. *B.* Neben 2-Amino-anthrachinon aus 2-Nitro-anthrachinon durch Reduktion mit Glucose in wäßrig-alkoholischer Kalilauge (SCHOLL, EBERLE, *M.* 32, 1040). — Hellbraune Krystalle (aus Nitrobenzol). F: 342,5°. Ziemlich leicht löslich in siedendem Nitrobenzol, fast unlöslich in tief siedenden Lösungsmitteln. — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine rote Lösung. Beim Zusatz von verd. Natronlauge zu der Lösung in heißem Aceton tritt eine kornblumenblaue Färbung auf, die beim Abkühlen oder Zufügen von mehr Lauge verschwindet.

E. Azoxyderivate der Oxy-oxo-Verbindungen.

4.5.4′.5′-Tetramethoxy-2.2′-diformyl-azoxybenzol, 6.6′-Azoxyveratrumaldehyd $C_{18}H_{18}O_7N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 6-Nitro-3.4-dimethoxy-mandelsäure beim Erhitzen mit Natronlauge, neben 4.5.4′.5′-Tetramethoxy-azobenzol-dicarbonsäure-(2.2′) (ROBINSON, *Soc.* 111, 121). — Hellgelbe Nadeln (aus Amylalkohol). F: 185°. — Liefert beim Kochen mit Nitrobenzol oder Eisessig Nadeln vom Schmelzpunkt 257°. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe.

$CH_3\cdot O$ (oben), $O\cdot CH_3$ (oben); $CH_3\cdot O\cdot C_6H_2\cdot(N_2O)\cdot C_6H_2\cdot O\cdot CH_3$; CHO, OHC (unten)

F. Azoxyderivate der Carbonsäuren.

1. Azoxyderivate der Monocarbonsäuren.

a) Azoxyderivate der Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-8}O_2$.

1. Azoxyderivate der Benzoesäure $C_7H_6O_2 = C_6H_5\cdot CO_2H$.

Azoxybenzol-carbonsäure-(2) $C_{13}H_{10}O_3N_2 = C_6H_5\cdot(N_2O)\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ *(S. 644)*. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in organischen Lösungsmitteln (FREUNDLER, *Bl.* [4] 9, 741). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure wird schnell dunkelrot.

Azoxybenzol-dicarbonsäure-(2.2′), o.o′-Azoxybenzoesäure $C_{14}H_{10}O_5N_2 = ON_2(C_6H_4\cdot CO_2H)_2$ *(S. 644)*. *B.* Zur Bildung aus 2-Nitro-benzaldehyd bei der Belichtung in alkoh. Lösung vgl. BAMBERGER, ELGER, *A.* 371, 341. Aus Benzisoxazolon $C_6H_4{<}{CO \atop NH}{>}O$ (Syst. No. 4278) beim Erwärmen mit Natronlauge auf dem Wasserbad (HELLER, *B.* 43, 1911). — F: 254—255° (Zers.) (B., E.).

Diäthylester $C_{18}H_{18}O_5N_2 = ON_2(C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5)_2$ *(S. 646)*. *B.* Aus 2-Nitro-benzoesäureäthylester bei der Reduktion mit Zinkstaub in Essigsäure bei Zimmertemperatur (HELLER, *B.* 43, 1915). — Gelbe Nadeln. F: 77°.

Diamid, o.o′-Azoxybenzamid $C_{14}H_{12}O_3N_4 = ON_2(C_6H_4\cdot CO\cdot NH_2)_2$. *B.* Neben anderen Produkten bei der Reduktion von 2-Nitro-benzamid mit Zinkstaub in Essigsäure (HELLER, *B.* 43, 1913). — Hellgelbe Prismen (aus Alkohol). F: 242° (Zers.). Schwer löslich. — Löst sich beim Erwärmen in Salzsäure; bei längerem Erhitzen mit Salzsäure oder Natronlauge entsteht o.o′-Azoxybenzoesäure. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist anfangs gelb und wird allmählich rot.

3.6.3′.6′-Tetrachlor-azoxybenzol-dicarbonsäure-(2.2′) $C_{14}H_6O_5N_2Cl_4 = ON_2(C_6H_2Cl_2\cdot CO_2H)_2$. *B.* Aus 3.6-Dichlor-2-nitro-benzaldehyd bei der Belichtung in Methanol oder in Alkohol (BAMBERGER, ELGER, *A.* 371, 357). — Hellgelbes(?) krystallines Pulver. F: 281° bis 282° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol und heißem Eisessig, schwer in Benzol und heißem Ligroin.

Azoxybenzol-dicarbonsäure-(3.3′), m.m′-Azoxybenzoesäure $C_{14}H_{10}O_5N_2 = ON_2(C_6H_4\cdot CO_2H)_2$ *(S. 646)*. *B.* Durch Oxydation von 3.3′-Azoxyphenylpropiolsäure mit Kaliumpermanganat in Sodalösung (REICH, XIENZOPOLSKA, *Bl.* [4] 19, 149). — F: 320° (Zers.).

Azoxybenzol-carbonsäure-(4) $C_{13}H_{10}O_3N_2 = C_6H_5\cdot(N_2O)\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$.

a) Niedrigerschmelzende Form, α-Azoxybenzol-carbonsäure-(4), nach ANGELI, VALORI (*R. A. L.* [5] **22** I, 136) $C_6H_5\cdot N(:O):N\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Neben der β-Form bei der Oxydation von Azobenzol-carbonsäure-(4) mit konz. Wasserstoffperoxyd in essigsaurer Lösung (A., V.). Aus der β-Form bei Einw. von Chromsäure in Eisessig (A., V.). — Gelbliche Blättchen (aus Alkohol). F: 231°. Leichter löslich in Alkohol und in Eisessig als die β-Form. — Liefert beim Reduzieren mit Aluminiumamalgam in alkal. Lösung und folgenden Durchleiten eines Luftstroms Azobenzol-carbonsäure-(4). Reagiert mit Brom bei Zimmertemperatur nicht.

b) Höherschmelzende Form, β-Azoxybenzol-carbonsäure-(4), nach ANGELI, VALORI (*R. A. L.* [5] **22** I, 133) $C_6H_5\cdot N:N(:O)\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Neben der α-Form bei der Oxydation von Azobenzol-carbonsäure-(4) mit konz. Wasserstoffperoxyd in essigsaurer Lösung (A., V.). Aus höherschmelzendem 4-Acetyl-azoxybenzol bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkal. Lösung (A., *R. A. L.* [5] **24** I, 1188). Aus höherschmelzendem Azoxybenzol-essigsäure-(4)-nitril bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat (A., *R. A. L.* [5] **24** I, 1190). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 241° (A., V.). — Liefert beim Behandeln mit Chromsäure in Eisessig die α-Form (A., V.). Bei der Reduktion mit Zinkstaub in Eisessig und folgenden Oxydation mit Chromsäure sowie bei der Reduktion mit Aluminiumamalgam in alkal. Lösung und folgenden Oxydation mit Luft entsteht Azobenzol-carbonsäure-(4) (A., V.). Bei Einw. von überschüssigem Brom und Eisenfeilspänen bei Zimmertemperatur bildet sich 4'-Brom-azoxybenzol-carbonsäure-(4) (A., V.). β-Azoxybenzol-carbonsäure-(4) liefert beim Behandeln mit Salpetersäure (D: 1,48) in heißem Eisessig 4'-Nitro-azoxybenzol-carbonsäure-(4) (A., V.). Beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad entsteht 4'-Oxy-azobenzol-carbonsäure-(4) (A., V.).

4'-Brom-azoxybenzol-carbonsäure-(4) $C_{13}H_9O_3N_2Br = C_6H_4Br\cdot(N_2O)\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$, nach ANGELI, VALORI (*R. A. L.* [5] **22** I, 134) $C_6H_4Br\cdot N:N(:O)\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus β-Azoxybenzol-carbonsäure-(4) bei Einw. von überschüssigem Brom in Gegenwart von Eisenfeilspänen bei Zimmertemperatur (A., V.). — Gelbliches Krystallpulver (aus Alkohol). F: 280°. Sehr schwer löslich in Alkohol.

4'-Nitro-azoxybenzol-carbonsäure-(4) $C_{13}H_9O_5N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot(N_2O)\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$, nach ANGELI, VALORI (*R. A. L.* [5] **22** I, 135) $O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:N(:O)\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus β-Azoxybenzol-carbonsäure-(4) beim Erwärmen mit Salpetersäure (D: 1,48) in Eisessig (A., V.). — Gelbliches krystallines Pulver. Schmilzt gegen 260° unter Zersetzung.

Azoxybenzol-carbonsäure-(4)-äthylester $C_{15}H_{14}O_3N_2 = C_6H_5\cdot(N_2O)\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$.

a) Höherschmelzende Form, α-Azoxybenzol-carbonsäure-(4)-äthylester, nach ANGELI, VALORI (*R. A. L.* [5] **22** I, 136) $C_6H_5\cdot N(:O):N\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus α-Azoxybenzol-carbonsäure-(4) beim Kochen mit absol. Alkohol und konz. Schwefelsäure (A., V.). — Krystalle (aus Ligroin). F: 77,5°. — Wird durch alkoh. Kalilauge leicht verseift.

b) Niedrigerschmelzende Form, β-Azoxybenzol-carbonsäure-(4)-äthylester, nach ANGELI, VALORI (*R. A. L.* [5] **22** I, 134) $C_6H_5\cdot N:N(:O)\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von β-Azoxybenzol-carbonsäure-(4) mit absol. Alkohol und konz. Schwefelsäure (A., V.). — Hellgelbe Krystalle. F: 68°.

4'-Brom-azoxybenzol-carbonsäure-(4)-äthylester $C_{15}H_{13}O_3N_2Br = C_6H_4Br\cdot(N_2O)\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$, nach ANGELI, VALORI (*R. A. L.* [5] **22** I, 134) $C_6H_4Br\cdot N:N(:O)\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4'-Brom-azoxybenzol-carbonsäure-(4) beim Erhitzen mit absol. Alkohol und konz. Schwefelsäure (A., V.). — Orangegelbe Krystalle (aus Ligroin). F: 114°.

Azoxybenzol-dicarbonsäure-(4.4')-diäthylester $C_{18}H_{18}O_5N_2 = ON_2(C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5)_2$ (*S. 647*). D: zwischen 114° (1,176) und 230° (1,079); Oberflächenspannung im anisotropen Gebiet bei 114°: 27,0 dyn/cm, bei 120°: 26,0 dyn/cm; im isotropen Gebiet zwischen 121° (28,5 dyn/cm) und 230° (25,3 dyn/cm): JAEGER, *Z. anorg. Ch.* **101**, 153. Optisches Verhalten der krystallinisch-flüssigen Phase: FRIEDEL, GRANDJEAN, *C. r.* **151**, 442, 762; **152**, 323; *C.* **1911** I, 945. Optisches Verhalten der mit Xylol versetzten flüssigen Krystalle: LEHMANN, *Ann. Phys.* [4] **35**, 194. Orientierung der anisotropen Phase an Krystallflächen: GR., *C. r.* **163**, 395; **164**, 433; **166**, 166.

2. Azoxyderivate der Phenylessigsäure $C_8H_8O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

Azoxybenzol-diessigsäure-(2.2'), o.o'-Azoxyphenylessigsäure $C_{16}H_{14}O_5N_2 = ON_2(C_6H_4\cdot CH_2\cdot CO_2H)_2$ (*S. 648*). *B.* Bei der Reduktion von 2-Nitro-phenylessigsäure mit Ferrosulfat in Natronlauge, neben wenig Oxindol (HELLER, *B.* **49**, 2778).

Azoxybenzol-essigsäure-(4)-nitril $C_{14}H_{11}ON_3 = C_6H_5\cdot(N_2O)\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CN$.

a) Niedrigerschmelzende Form, α-Azoxybenzol-essigsäure-(4)-nitril, nach ANGELI (*R. A. L.* [5] **24** I, 1186) $C_6H_5\cdot N(:O):N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* Aus Azobenzol-essigsäure-(4)-nitril bei der Oxydation mit Wasserstoffperoxyd in essigsaurer Lösung, neben der β-Form (A., *R. A. L.* [5] **24** I, 1189). — Krystalle (aus Benzol). F: 94°. Leichter löslich in Benzol als die höherschmelzende Form.

b) Höherschmelzende Form, β-Azoxybenzol-essigsäure-(4)-nitril, nach ANGELI (*R. A. L.* [5] **24** I, 1186) $C_6H_5\cdot N:N(:O)\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* Neben der α-Form aus Azobenzol-essigsäure-(4)-nitril beim Behandeln mit konz. Wasserstoffperoxyd in essigsaurer Lösung (A., *R. A. L.* [5] **24** I, 1189). — Krystalle (aus Benzol). F: 132°. — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat β-Azoxybenzol-carbonsäure-(4).

b) Azoxyderivate der Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-10}O_2$.

2.2'-Azoxyzimtsäure, o.o'-Azoxyzimtsäure $C_{18}H_{14}O_5N_2 = ON_2(C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO_2H)_2$. *B.* Aus trans-2-Nitro-zimtsäure bei der Reduktion mit Zinkstaub in Essigsäure bei Gegenwart von Natriumacetat (HELLER, *B.* **43**, 1918, 1921). — Orangegelbe Prismen (aus Eisessig oder Amylalkohol). F: 218° (Zers.). — $Na_2C_{18}H_{12}O_5N_2 + 14H_2O$. Orangerote Blättchen oder granatrote Krystalle. Verwittert allmählich an trockner Luft. Schmilzt bei 86° im Krystallwasser, gibt dieses bei 165° unter Aufschäumen ab und schwärzt sich gegen 200°. Die wasserfreie Form ist etwas heller als die wasserhaltige; sie schmilzt nicht und ist hygroskopisch. Leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol und in überschüssiger kalter Sodalösung. — Silbersalz. Orangegelber krystalliner Niederschlag.

Dimethylester $C_{20}H_{18}O_5N_2 = ON_2(C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus dem Silbersalz der Säure und Methyljodid in Äther (HELLER, *B.* **43**, 1922). — Orangefarbene Nadeln (aus Amylalkohol). Schmilzt bei 186° zu einer tiefroten Flüssigkeit.

α.β.α'.β'-Tetrabrom-3.3'-azoxyzimtsäure $C_{18}H_{10}O_5N_2Br_4 = ON_2(C_6H_4\cdot CBr:CBr\cdot CO_2H)_2$. *B.* Aus 3.3'-Azoxyphenylpropiolsäure bei Einw. von etwas mehr als 2 Mol Bromdampf (REICH, XIENZOPOLSKA, *Bl.* [4] **19**, 150). — Bräunliche Nadeln (aus Eisessig). F: 244° bis 245°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwerer in Eisessig, unlöslich in Wasser, Benzol, Chloroform, Ligroin und Schwefelkohlenstoff. — Addiert 2 Mol Brom unter Bildung einer braunen Masse (F: zwischen 90° und 110°), die in den meisten organischen Mitteln außer Ligroin sehr leicht löslich ist. — Löst sich in kalter konzentrierter Schwefelsäure mit intensiv roter Farbe; Wasser fällt aus dieser Lösung einen gelben Niederschlag aus.

4.4'-Azoxyzimtsäure-diäthylester $C_{22}H_{22}O_5N_2 = ON_2(C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5)_2$ (*S. 649*). Optisches Verhalten der anisotropen Phase: FRIEDEL, GRANDJEAN, *C. r.* **151**, 442. Orientierung an Krystallflächen: GR., *C. r.* **163**, 395; **164**, 433; **166**, 165.

c) Azoxyderivate der Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-12}O_2$.

3.3'-Azoxyphenylpropiolsäure, m.m'-Azoxyphenylpropiolsäure $C_{18}H_{10}O_5N_2 = ON_2(C_6H_4\cdot C:C\cdot CO_2H)_2$. *B.* Aus höherschmelzendem 3-Nitro-zimtsäuredibromid beim Kochen mit 6 Mol ca. 10%iger alkoh. Kalilauge (REICH, XIENZOPOLSKA, *Bl.* [4] **19**, 148). In geringer Menge aus cis-α-Brom-3-nitro-zimtsäure bei längerem Kochen mit 10%iger alkoholischer Kalilauge oder bei Einw. von konzentrierter alkoholischer Kalilauge (R., X.). — Gelbliche Nadeln (aus Essigsäure oder Aceton). Schmilzt rasch erhitzt bei 198°, langsam erhitzt bei 208°, in beiden Fällen unter Zersetzung. Leicht löslich in heißem Alkohol, Aceton und Eisessig, sehr schwer in Chloroform, unlöslich in Wasser, Benzol und Ligroin. — Explodiert in der Flamme. Liefert beim Behandeln mit Kaliumpermanganat in Sodalösung Azoxybenzol-dicarbonsäure-(3.3'). Bei der Reduktion mit Natriumamalgam in Sodalösung entsteht m.m'-Azozimtsäure. Mit etwas mehr als 2 Mol Bromdampf bildet sich α.β.α'.β'-Tetrabrom-3.3'-azoxyzimtsäure. Beim Erhitzen von 3.3'-Azoxyphenylpropriolsäure mit Wasser im Rohr auf 130—135° erhält man 3.3'-Azoxyphenylacetylen. 3.3'-Azoxyphenylpropiolsäure wird bei Einw. von konz. Schwefelsäure gelb; beim Erwärmen entsteht eine rote Lösung, aus der Wasser ein in organischen Lösungsmitteln unlösliches, in Sodalösung mit roter Farbe lösliches amorphes Produkt fällt, das sich beim Erhitzen zersetzt. — Silbersalz. Amorph, sehr explosiv.

2. Azoxyderivate der Dicarbonsäuren.

Azoxyderivate der Dicarbonsäuren $C_8H_6O_4$.

1. *Azoxyderivate der Phthalsäure* $C_8H_6O_4 = C_6H_4(CO_2H)_2$.

Azoxybenzol-tetracarbonsäure-(3.4.3'.4'), 4.4'-Azoxyphthalsäure $C_{16}H_{10}O_9N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 4-Nitro-phthalsäure mit alkoh. Kalilauge (SACHS, *M.* **37**, 55; GOLDBERGER, *M.* **37**, 58). — Lachsfarbenes, undeutlich krystallinisches Produkt. Über den Schmelzpunkt vgl. S. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol (S.).

$$ON_2\left[\cdot C_6H_3(CO_2H)\cdot CO_2H\right]_2$$

Tetramethylester $C_{20}H_{18}O_9N_2 = ON_2[C_6H_3(CO_2\cdot CH_3)_2]_2$. *B.* Aus 4.4'-Azoxyphthalsäure beim Kochen mit methylalkoholischer Salzsäure (SACHS, *M.* **37**, 55). — Orangefarbene Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 103—104° (S.), 97—99° (GOLDBERGER, *M.* **37**, 58). Sehr leicht löslich in Benzol, Essigester und Aceton, leicht in Alkohol und Methanol, sehr schwer in Petroläther (S.). — Reaktion mit methylalkoholischer Kalilauge: S.

2. *Azoxyderivate der Isophthalsäure* $C_8H_6O_4 = C_6H_4(CO_2H)_2$.

Azoxybenzol-tetracarbonsäure-(3.5.3'.5'), 5.5'-Azoxyisophthalsäure $C_{16}H_{10}O_9N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5-Nitro-isophthalsäure beim Erwärmen mit Arsentrioxyd in Natronlauge (R. MEYER, WESCHE, *B.* **50**, 448). — Hellbraune Blättchen (aus Eisessig). Verkohlt langsam oberhalb 360°. Ziemlich leicht löslich in Eisessig und Alkohol, schwer in Aceton, sehr schwer in Äther und Wasser.

$$ON_2\left[\cdot C_6H_3(CO_2H)_2\right]_2$$

Tetramethylester $C_{20}H_{18}O_9N_2 = ON_2[C_6H_3(CO_2\cdot CH_3)_2]_2$. *B.* Aus 5.5'-Azoxyisophthalsäure beim Behandeln mit methylalkoholischer Salzsäure (R. MEYER, WESCHE, *B.* **50**, 450). — Gelbliche Nadeln (aus Methanol). F: 231—232°.

G. Azoxyderivate der Oxy-carbonsäuren.

4.4'-Azoxymandelsäure $C_{16}H_{14}O_7N_2 = ON_2[C_6H_4\cdot CH(OH)\cdot CO_2H]_2$. *B.* Aus 4-Nitromandelsäure beim Behandeln mit Zinkstaub in 50%iger Essigsäure in der Kälte (HELLER, *B.* **46**, 288). — Gelbe Nadeln (aus Aceton + Chloroform). Färbt sich von 190° an dunkel und schrumpft gegen 200° zusammen. Leicht löslich in Alkohol und Aceton, löslich in heißem Eisessig und Essigester, schwer löslich in Chloroform.

H. Azoxyderivate der Sulfonsäuren.

Azoxyderivate der Benzolsulfonsäure $C_6H_6O_3S = C_6H_5\cdot SO_3H$.

Azoxybenzol-sulfonsäure-(4) $C_{12}H_{10}O_4N_2S = C_6H_5\cdot(N_2O)\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$, nach ANGELI, VALORI (*R. A. L.* [5] **22** I, 137) $C_6H_5\cdot N{:}N({:}O)\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$. *B.* Bei der Oxydation von Azobenzol-sulfonsäure-(4) mit konz. Wasserstoffperoxyd in essigsaurer Lösung, neben einem in Äther leichter löslichen und niedriger schmelzenden Produkt (A., V., *R. A. L.* [5] **22** I, 138). — Gelbliche Nadeln (aus Äther). F: 144°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, löslich in Eisessig und Essigester, fast unlöslich in Benzol und Chloroform. — Liefert bei Einw. von Brom und Eisenfeilspänen 4'-Brom-azoxybenzol-sulfonsäure-(4). Geht beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf 100° in 4-Oxy-azobenzol-sulfonsäure-(4') über. — $AgC_{12}H_9O_4N_2S$. Blättchen (aus Wasser).

4'-Brom-azoxybenzol-sulfonsäure-(4) $C_{12}H_9O_4N_2BrS = C_6H_4Br\cdot(N_2O)\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$, nach ANGELI, VALORI (*R. A. L.* [5] **22** I, 138) $C_6H_4Br\cdot N{:}N({:}O)\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$. *B.* Aus Azoxybenzol-sulfonsäure-(4) bei Einw. von Brom in Gegenwart von Eisenfeilspänen (ANGELI, VALORI, *R. A. L.* [5] **22** I, 138). — Krystalle (aus Alkohol). Ist bei 280° noch nicht geschmolzen. Schwer löslich in Alkohol.

Azoxybenzol-disulfonsäure-(4.4') $C_{12}H_{10}O_7N_2S_2 = ON_2(C_6H_4\cdot SO_3H)_2$. *B.* Das Natriumsalz entsteht aus Sulfanilsäure bei der Oxydation mit Kaliumferricyanid in verd. Natronlauge (REITZENSTEIN, *J. pr.* [2] **82**, 265). — $Na_2C_{12}H_8O_7N_2S_2$. Fleischrotes Pulver. Leicht löslich in Wasser mit gelber Farbe, unlöslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

2.6.2'.6' - Tetrabrom - azoxybenzol - disulfonsäure - (4.4') $C_{12}H_6O_7N_2Br_4S_2 = ON_2(C_6H_2Br_2 \cdot SO_3H)_2$. *B.* Das Natriumsalz entsteht aus 2.6-Dibrom-anilin-sulfonsäure-(4) bei der Oxydation mit Kaliumferricyanid in alkal. Lösung (REITZENSTEIN, *J. pr.* [2] **82**, 266). — Natriumsalz. Ziegelrotes Pulver. Leicht löslich in heißem Wasser mit rotgelber Farbe. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit orangeroter Farbe. Färbt Wolle orangegelb.

I. Azoxyderivate der Amine, Amino-azoxy-Verbindungen.

a) Azoxyderivate der Monoamine $C_nH_{2n-5}N$.

1. Azoxyderivate des Anilins $C_6H_7N = C_6H_5 \cdot NH_2$.

2.2' - Diamino - azoxybenzol, o.o' - Azoxyanilin $C_{12}H_{12}ON_4 = ON_2(C_6H_4 \cdot NH_2)_2$ *(S. 652)*. *B.* Neben 2.2'-Bis-acetamino-azobenzol bei der Reduktion von 2-Nitro-acetanilid mit Natriumamalgam und Essigsäure in Alkohol (v. NIEMENTOWSKI, *B.* **43**, 3026). — Sehr leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

2.2'-Bis-acetamino-azoxybenzol, o.o'-Azoxyacetanilid $C_{16}H_{16}O_3N_4 = ON_2(C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3)_2$ *(S. 652)*. *B.* Aus 2-Nitro-acetanilid bei der Reduktion mit Natriumamalgam und Essigsäure in alkoh. Lösung, neben 2.2'-Bis-acetamino-azobenzol (v. NIEMENTOWSKI, *B.* **43**, 3025). — F: 182°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aceton, löslich in Benzol und Schwefelkohlenstoff, sehr schwer löslich in Wasser und Benzin.

3.3' - Diamino - azoxybenzol, m.m' - Azoxyanilin $C_{12}H_{12}ON_4 = ON_2(C_6H_4 \cdot NH_2)_2$ *(S. 653)*. Verwendung zur Darstellung von Disazofarbstoffen: Ges. f. chem. Ind. Basel, D. R. P. 237169; *C.* **1911 II**, 406; *Frdl.* **10**, 877.

4 - Dimethylamino - azoxybenzol - N⁴- oxyd, 4 - Benzolazoxy - dimethylanilinoxyd $C_{14}H_{15}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot (N_2O) \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2O$, nach ANGELI (*R. A. L.* [5] **24 I**, 1191) $C_6H_5 \cdot N : N(:O) \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2O$. *B.* Aus 4-Dimethylamino-azobenzol beim Aufbewahren mit konz. Wasserstoffperoxyd in essigsaurer Lösung (A.). — Goldgelbe Krystalle (aus Benzol). F: 127° (Zers.). Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln. — Wird durch Schwefelwasserstoff in wäßr. Lösung zu 4-Dimethylamino-azobenzol reduziert; wird auch durch Salze von Hydrazin und Hydroxylamin reduziert. Bei Einw. von Brom und folgender Reduktion mit Zinn und Salzsäure entsteht 4-Brom-anilin. — $2C_{14}H_{15}O_2N_3 + H_2SO_4$. Orangegelbe Blättchen. F: 156° (Zers.).

2. Azoxyderivate der Monoamine C_7H_9N.

1. *Azoxyderivate des 2-Amino-toluols (o-Toluidins)* $C_7H_9N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$.

3.3'-Diamino-4.4'-dimethyl-azoxybenzol $C_{14}H_{16}ON_4$, s. nebenstehende Formel *(S. 656)*. Verwendung zur Darstellung von Disazofarbstoffen: Ges. f. chem. Ind. Basel, D. R. P. 237169, 239088; *C.* **1911 II**, 406, 1286; *Frdl.* **10**, 876, 878.

$ON_2[\cdot C_6H_3(NH_2) \cdot CH_3]_2$

4.4'-Diamino-3.3'-dimethyl-azoxybenzol $C_{14}H_{16}ON_4$, s. nebenstehende Formel *(S. 656)*. *B.* Durch Erhitzen von 4-Nitro-2-methyl-anilin mit Glucose in Natronlauge (JANSEN, *C.* **1913 II**, 761).

$ON_2[\cdot C_6H_3(CH_3) \cdot NH_2]_2$

2. *Azoxyderivate des 4-Amino-toluols (p-Toluidins)* $C_7H_9N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$.

6.6'-Diamino-3.3'-dimethyl-azoxybenzol $C_{14}H_{16}ON_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 6.6'-Bis-[α-oxy-propionylamino]-3.3'-dimethyl-azoxybenzol beim Kochen mit verdünnter alkoholischer Kalilauge (ELBS, *J. pr.* [2] **83**, 15). — Rote Nadeln. F: 188°. Leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in Wasser.

$ON_2[\cdot C_6H_3(CH_3)(NH_2)]_2$

6.6'-Bis-[α-oxy-propionylamino]-3.3'-dimethyl-azoxybenzol $C_{20}H_{24}O_5N_4 = ON_2[C_6H_3(CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot CH_3]_2$. *B.* Aus Milchsäure-[2-nitro-4-methyl-anilid] bei der elektrolytischen Reduktion in schwach alkal. Lösung (ELBS, *J. pr.* [2] **83**, 14). — Gelbe Nadeln oder Blättchen (aus Essigsäure). F: 234° (unter Schwärzung). Sehr leicht löslich in Alkohol, schwer in Benzol und Nitrobenzol, fast unlöslich in Wasser.

b) Azoxyderivate der Monoamine $C_nH_{2n-13}N$.

4.4'-Bis-[4-amino-benzyl]-azoxybenzol $C_{26}H_{24}ON_4 = ON_2(C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2)_2$. *B.* Aus 4.4'-Diamino-diphenylmethan beim Behandeln mit Kaliumferricyanid in alkal. Lösung (REITZENSTEIN, *J. pr.* [2] **82**, 269; R., FITZGERALD, *J. pr.* [2] **89**, 277). — Braunes Pulver. F: 74—75° (R., F.). Löslich in verd. Salzsäure und verd. Schwefelsäure (R., F.). — Liefert bei der Destillation mit Eisenfeilspänen 4.4'-Diamino-diphenylmethan und Anilin (R., F.). — Färbt Wolle und Seide fleischrot (R.; R., F.).

c) Azoxyderivate der Monoamine $C_nH_{2n-17}N$.

4.4'-Bis-[4-amino-phenylacetylenyl]-azoxybenzol $C_{28}H_{20}ON_4 = ON_2(C_6H_4 \cdot C \vdots C \cdot C_6H_4 \cdot NH_2)_2$. Über eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, vgl. REITZENSTEIN, *J. pr.* [2] **82**, 268.

K. Azoxyderivate der Oxo-amine.

4.4'-Bis-[4-amino-phenacyl]-azoxybenzol $C_{28}H_{24}O_3N_4 = ON_2(C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NH_2)_2$. Über eine Verbindung vom Schmelzpunkt 188—189°, der vielleicht diese Konstitution zukommt, und ihr Diacetylderivat vgl. REITZENSTEIN, *J. pr.* [2] **82**, 268.

L. Azoxyderivate der Amino-sulfonsäuren.

1. Derivate der Monosulfonsäuren.

4.4'-Bis-[3-sulfo-4-amino-phenyl]-azoxybenzol $C_{24}H_{20}O_7N_4S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das [2.4-Dinitro-phenyl]-pyridiniumsalz (Syst. No. 3051) entsteht bei der Oxydation von Benzidin-sulfonsäure-(3) mit Kaliumferricyanid in alkal. Lösung und Behandlung des Reaktionsprodukts mit [2.4-Dinitro-phenyl]-pyridiniumchlorid (REITZENSTEIN, FITZGERALD, *J. pr.* [2] **89**, 288).

$$ON_2\left[\cdot C_6H_4 \cdot C_6H_3(SO_3H) \cdot NH_2\right]_2$$

2. Derivate der Disulfonsäuren.

3.3'-Disulfo-4.4'-bis-[2-sulfo-4-amino-styryl]-azoxybenzol $C_{28}H_{24}O_{13}N_4S_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das [2.4-Dinitro-phenyl]-pyridiniumsalz (Syst. No. 3051) entsteht bei der Oxydation von 4.4'-Diamino-stilben-disulfonsäure-(2.2') mit Kaliumferricyanid in alkal. Lösung und Behandlung des Reaktionsprodukts mit [2.4-Dinitro-phenyl]-pyridiniumchlorid (REITZENSTEIN, FITZGERALD, *J. pr.* [2] **89**, 286).

$$ON_2\left[\cdot C_6H_3(SO_3H) \cdot CH\!:\!CH \cdot C_6H_3(SO_3H) \cdot NH_2\right]_2$$

M. Verbindungen, die zugleich Azoxy- und Azo-Verbindungen sind.

Azoxybenzol-⟨4 azo 4⟩-phenol, Phenol-⟨4 azo 4⟩-azoxybenzol $C_{18}H_{14}O_2N_4 = C_6H_5 \cdot (N_2O) \cdot C_6H_4 \cdot N\!:\!N \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Neben anderen Produkten aus dem bei 155° schmelzenden 1.4-Bis-benzolazoxy-benzol (S. 381) beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure bei 0° (ANGELI, *R. A. L.* [5] **22** I, 848). — Rubinrote Krystalle (aus Benzol). F: 203°. Löst sich in Alkalien mit roter Farbe.

Phenetol-⟨4 azo 4⟩-azoxybenzol $C_{20}H_{18}O_2N_4 = C_6H_5 \cdot (N_2O) \cdot C_6H_4 \cdot N\!:\!N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Phenol-⟨4azo4⟩-azoxybenzol beim Kochen mit Äthyljodid und Natriumäthylat in Alkohol (ANGELI, *R. A. L.* [5] **22** I, 849). — Orangerote Prismen (aus Benzol). Schmilzt bei 142° zu einer trüben Flüssigkeit, die gegen 180° klar wird.

[1-Benzoyloxy-benzol]-⟨4 azo 4⟩-azoxybenzol $C_{25}H_{18}O_3N_4 = C_6H_5\cdot(N_2O)\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Phenol-⟨4azo4⟩-azoxybenzol beim Behandeln mit Benzoylchlorid in Sodalösung (ANGELI, *R. A. L.* [5] **22** I, 849). — Gelbe Krystalle (aus Benzol). F: 178°.

4.4′-Bis-benzolazo-azoxybenzol $C_{24}H_{18}ON_6 = ON_2(C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_5)_2$ *(S. 658)*. *B.* Aus 4-Nitro-azobenzol beim Kochen mit Natriumäthylat in Alkohol (ANGELI, *R. A. L.* [5] **22** I, 359). Aus 4-Amino-azobenzol beim Behandeln mit überschüssigem konz. Wasserstoffperoxyd in essigsaurer Lösung in der Kälte (VALORI, *R. A. L.* [5] **23** II, 215). — Gelbe Krystalle bezw. rote Blättchen (aus Benzol). F: 215° (V.; vgl. A.). — Liefert beim Erhitzen mit konz. Wasserstoffperoxyd in essigsaurer Lösung 4.4′-Bis-benzolazoxy-azoxybenzol (A.; V.).

4.4′-Bis-[2.6-dinitro-benzolazo]-azoxybenzol $C_{24}H_{14}O_9N_{10}$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Benzochinon-(1.4)-oxim-[2.6-dinitro-phenylhydrazon] (S. 347) beim Behandeln mit verd. Natronlauge (BORSCHE, RANTSCHEFF, *A.* **379**, 174). — Orangegelbe Nadeln. F: 255—256°. Sehr schwer löslich in organischen Lösungsmitteln.

$ON_2[\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_3(NO_2)_2]_2$

3.3′-Bis-[1-oxy-4-sulfo-naphthalin-(2)-azo]-4.4′-dimethyl-azoxybenzol $C_{34}H_{26}O_9N_6S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3.3′-Diamino-4.4′-dimethyl-azoxybenzol beim Diazotieren und Kuppeln mit Naphthol-(1)-sulfonsäure-(4) in alkal. Lösung (POIRRIER, ROSENSTIEHL, D. R. P. 44045; *Frdl.* **2**, 436). — Natriumsalz, Rouge de St. Denis $Na_2C_{34}H_{24}O_9N_6S_2$. Adsorption an Asbest und Sand aus wäßr. Lösung: VIGNON, *C. r.* **151**, 74; *Bl.* [4] **7**, 781. Geschwindigkeit der Diffusion in Wasser: V., *C. r.* **150**, 620; *Bl.* [4] **7**, 293. Über die Verwendung als Farbstoff vgl. *Schultz, Tab.* 7. Aufl., No. 333.

$ON_2[\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot N:N\cdot C_{10}H_5(OH)(SO_3H)]_2$

4.4′-Bis-{4-[2-oxy-naphthalin-(1)-azo]-benzyl}-azoxybenzol $C_{46}H_{34}O_3N_6$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Natriumsalz entsteht aus 4.4′-Bis-[4-amino-benzyl]-azoxybenzol beim Diazotieren mit Natriumnitrit in schwefelsaurer Lösung und folgenden Behandeln mit β-Naphthol in alkal. Lösung (REITZENSTEIN, FITZGERALD, *J. pr.* [2] **89**, 277). — $Na_2C_{46}H_{32}O_3N_6$. Tiefroter Niederschlag.

$ON_2[\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_{10}H_6(OH)]_2$

XV. Nitramine und Nitrosohydroxylamine (Isonitramine).

(Verbindungen vom Typus $R \cdot N_2O_2H$.)

A. N_2O_2H-Derivate der Kohlenwasserstoffe.

1. Verbindungen $C_nH_{2n-6}O_2N_2$.

1. Verbindungen $C_6H_6O_2N_2$.

1. ***Nitraminobenzol, Phenylnitramin, Diazobenzolsäure*** $C_6H_6O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NO_2$ bezw. $C_6H_5 \cdot N:N(:O) \cdot OH$ *(S. 661)*. Ziemlich schwer flüchtig mit Wasserdampf (BAMBERGER, *B.* **48**, 555 Anm. 1). — Bei der Einw. von 74%iger Schwefelsäure bei —20° erhält man ca. 66% der Theorie eines Gemisches von 95% o-Nitro-anilin, 3,5% p-Nitro-anilin und anderen Produkten (HOLLEMAN, HARTOGS, VAN DER LINDEN, *B.* **44**, 724). Wird durch konz. Schwefelsäure auch bei sehr niedriger Temperatur (H., H., V. D. L.) sowie durch absol. Salpetersäure (BACKER, *R.* **31**, 179) heftig zersetzt. Liefert beim Behandeln mit Dimethylsulfat in 10%iger Kalilauge N-Nitro-N-methyl-anilin und wenig Phenyl-aci-nitramin-methyläther (s. u.) (BACKER).

Phenyl-aci-nitramin-methyläther, Diazobenzolsäure-methyläther $C_7H_8O_2N_2 = C_6H_5 \cdot N:N(:O) \cdot O \cdot CH_3$ *(S. 663)*. *B.* Neben N-Nitro-N-methyl-anilin aus Phenylnitramin und Dimethylsulfat in Kalilauge (BACKER, *R.* **31**, 181).

2. ***[Nitrosohydroxylamino]-benzol, Phenylnitrosohydroxylamin (Phenyl-isonitramin)*** $C_6H_6O_2N_2 = C_6H_5 \cdot N(OH) \cdot NO$ bezw. $C_6H_5 \cdot N(:O):N \cdot OH$ *(S. 668)*. *B.* Durch Einw. von Zinkstaub auf ein Gemisch von Nitrobenzol und Amylnitrit in Ammoniak (BAUDISCH, D. R. P. 227659; *C.* **1910** II, 1578; *Frdl.* **10**, 126). Beim Eintragen von Anilin in eine Lösung von Amylnitrit in neutralisierter Sulfomonopersäure bei Gegenwart von Soda (BAU.). Das Kupfersalz entsteht bei der Einw. von Eisessig auf das Kupfersalz des α-Nitroso-phenylhydrazins (S. 104) oder bei der Einw. von Cupriacetat und Eisessig oder von ammoniakalischer Kupferoxydlösung auf α-Nitroso-phenylhydrazin (BAMBERGER, HAUSER, *A.* **375**, 323, 325, 326). — *Darst.* Das Ammoniumsalz entsteht, wenn man in eine äther. Lösung von Phenylhydroxylamin ca. 15 Minuten lang Ammoniak bei 0° einleitet und unter gleichzeitigem weiterem Einleiten von Ammoniak allmählich die berechnete Menge Butylnitrit zugibt; Ausbeute 85—90% der Theorie (Organic syntheses Coll. Vol. **1** [New York 1932], S. 171; vgl. a. MARVEL, KAMM, *Am. Soc.* **41**, 281; BAU., *Ch. Z.* **35**, 913). — Verfüttert man das Ammoniumsalz an Hunde, so tritt im Harn das Lactam der [4-Amino-phenol]-d-glucuronsäure auf (SIEBURG, *H.* **92**, 332). Das Ammoniumsalz färbt Wolle und Seide nach Dämpfen und Belichten gelb (BAU., *Ch. Z.* **35**, 1141). — Das Ammoniumsalz (Cupferron) findet Verwendung zur Fällung von Kupfer und Eisen (BAUDISCH, *Ch. Z.* **33**, 1298; **35**, 913; BILTZ, HÖDTKE, *Z. anorg. Ch.* **66**, 426; HANUŠ, SOUKUP, *Z. anorg. Ch.* **68**, 52; FRESENIUS, *Fr.* **50**, 35), von Titan (BELLUCCI, GRASSI, *G.* **43** I, 570; *R. A. L.* [5] **22** I, 33; THORNTON, *Z. anorg. Ch.* **86**, 407; **87**, 375), Zirkonium und Eisen (BROWN, *Am. Soc.* **39**, 2358), von Zirkonium (THORNTON, HAYDEN, *Z. anorg. Ch.* **89**, 377), von Thorium (TH., *Chem. N.* **114**, 13) und von Vanadium (TURNER, *C.* **1916** I, 870). — Kupfersalz. Ziemlich leicht löslich in Äther, Chloroform und Nitrobenzol, unlöslich in Wasser (BAU., D. R. P. 227659; *C.* **1910** II, 1578; *Frdl.* **10**, 125). — Cadmiumsalz. Nadeln. Zersetzt sich oberhalb 100° (HANUŠ, SOUKUP, *Z. anorg. Ch.* **68**, 54). Leicht löslich in Wasser, unlöslich in organischen Lösungsmitteln (BAUDISCH, FÜRST, *B.* **50**, 326). —

$Ti(C_6H_5O_2N_2)_4$. Gelbes Krystallpulver (aus Alkohol) (BEL., GR.). — Eisensalz. Leicht löslich in Benzol und Chloroform, unlöslich in Wasser und Ammoniak (BAU.). — Über weitere Metallsalze vgl. BAU., F.

4-Chlor-phenylnitrosohydroxylamin $C_6H_5O_2N_2Cl = C_6H_4Cl \cdot N(OH) \cdot NO$ bezw. $C_6H_4Cl \cdot N(:O):N \cdot OH$ *(S. 670)*. *B.* Aus niedrigerschmelzendem 4-Chlor-benzol-diazocyanid-(1) (S. 223) durch Einw. von Wasserstoffperoxyd bei Gegenwart von Magnesiumcarbonat in Äther bei —20° bis —14° (BAMBERGER, BAUDISCH, *B.* 45, 2056).

2. **ω-Nitramino-toluol, Benzylnitramin** $C_7H_8O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot NO_2$ bezw. $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N:N(:O) \cdot OH$. *B.* Aus Natriumbenzylisodiazotat durch Einw. von Kaliumferricyanid in Natronlauge (THIELE, *A.* 376, 256). — Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 38—39°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, zerfließlich in Äther. — Wird durch Aluminiumspäne in verd. Natronlauge bei kurzer Einw. zu Natriumbenzylisodiazotat, bei längerer Einw. zu Benzylhydrazin reduziert. — $Hg(C_7H_7O_2N_2)_2$. Weißer Niederschlag.

2. Verbindungen $C_nH_{2n-12}O_2N_2$.

Verbindungen $C_{10}H_8O_2N_2$.

1. ***1-Nitrosohydroxylamino-naphthalin, α-Naphthyl-nitrosohydroxylamin (α-Naphthylisonitramin)*** $C_{10}H_8O_2N_2 = C_{10}H_7 \cdot N(OH) \cdot NO$ bezw. $C_{10}H_7 \cdot N(:O):N \cdot OH$. *B.* Das Ammoniumsalz entsteht aus 1-Hydroxylamino-naphthalin bei der Einw. von Ammoniak und Amylnitrit in Äther oder Benzol in fast quantitativer Ausbeute (BAUDISCH, *Ch. Z.* 35, 1141; D. R. P. 227659; *C.* 1910 II, 1578; *Frdl.* 10, 127); das freie Nitrosohydroxylamin erhält man durch Ansäuern mit Metaphosphorsäure (B., FÜRST, *B.* 45, 3428). In schlechter Ausbeute erhält man 1-Nitrosohydroxylamino-naphthalin, wenn man auf 1-Nitronaphthalin in wäßr. Aceton Natriumnitrit, Zinkstaub und salzsaure Eisenchlorid-Lösung einwirken läßt (B., *Ch. Z.* 35, 1141). — Nadeln (aus Petroläther). F: 54—55° (B., F.). — Haltbar unter Luftabschluß (B., F.). Das Ammoniumsalz liefert bei der Einw. von siedendem Wasser 1-Nitroso-naphthalin (B., D. R. P. 227659). Beim Behandeln mit Chloroform erhält man α-Naphthalindiazoniumchlorid (B., F.). Das auf Wolle oder Seide fixierte Ammoniumsalz geht beim Dämpfen erst in 1-Nitroso-naphthalin, dann in 1.1'-Azoxy-naphthalin über (B., *Ch. Z.* 35, 1141; B., F., *B.* 45, 3427). — Ammoniumsalz. Blättchen (aus alkoh. Ammoniak). Färbt sich am Licht rosa (B.). Ziemlich leicht löslich in Wasser. — $Cu(C_{10}H_7O_2N_2)_2$. Graublaue Nadeln (aus Chloroform). Unlöslich in Wasser (B.). — Eisensalz. Sehr leicht löslich in Äther mit tiefroter Farbe (B., *Ch. Z.* 35, 1141).

2. ***2-Nitrosohydroxylamino-naphthalin, β-Naphthyl-nitrosohydroxylamin (β-Naphthylisonitramin)*** $C_{10}H_8O_2N_2 = C_{10}H_7 \cdot N(OH) \cdot NO$ bezw. $C_{10}H_7 \cdot N(:O):N \cdot OH$. *B.* Das Ammoniumsalz entsteht aus 2-Hydroxylamino-naphthalin bei der Einw. von Ammoniak und Amylnitrit in Äther; das freie Nitrosohydroxylamin erhält man durch Ansäuern mit Metaphosphorsäure (BAUDISCH, FÜRST, *B.* 50, 325). — Nadeln (aus Äthylacetat + Petroläther). F: 88—92°. — Die Lösung in Äther wird beim Schütteln mit Silberoxyd smaragdgrün. Das Ammoniumsalz färbt Wolle nach Dämpfen und Belichten tiefrot. — $NH_4C_{10}H_7O_2N_2$. Blättchen (aus Alkohol + Äther). F: 159—160°. — $Cu(C_{10}H_7O_2N_2)_2$. Hellblaugrüne Krystalle (aus Chloroform). — $Fe(C_{10}H_7O_2N_2)_3$. Gelbbraune Krystalle (aus Chloroform + Petroläther). — Über weitere Metallsalze vgl. B., F.

B. Verbindungen, die außer der Gruppe N_2O_2H Oxysauerstoff enthalten.

N_2O_2H-Derivate des Phenols $C_6H_6O = C_6H_5 \cdot OH$.

2-Nitrosohydroxylamino-phenol, 2-Oxy-phenylnitrosohydroxylamin $C_6H_6O_3N_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot N(OH) \cdot NO$ bezw. $HO \cdot C_6H_4 \cdot N(:O):N \cdot OH$. *B.* Durch Kochen des Ammoniumsalzes des 2-p-Toluolsulfonyloxy-phenylnitrosohydroxylamins mit Natronlauge (BAUDISCH, KARZEW, *B.* 45, 1169). — Die Salze gehen beim Behandeln mit Lösungsmitteln (Wasser,

Benzol oder Essigester) in die entsprechenden Salze des o-Nitroso-phenols (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 337) über (B., K.; B., ROTHSCHILD, *B.* 48, 1664). — $NH_4C_6H_5O_3N_2$. Blättchen (aus alkoh. Ammoniak + Äther). F: 136,5° (B., K.). Zersetzt sich rasch an der Luft. — $Cu(C_6H_5O_3N_2)_2$. Hellgraue Nadeln (aus Aceton). Sehr leicht löslich in Wasser und fast allen organischen Lösungsmitteln mit blaugrüner Farbe (B., K., *B.* 45, 1165). Ziemlich beständig am Licht und an der Luft. Färbt sich bei Gegenwart geringer Mengen Säure allmählich rot. Verhalten gegen Lösungsmittel s. o. — Kobaltsalz: B., KLAUS, *B.* 50, 331. — Mangansalz. Braune Krystalle (aus Essigester + Ligroin). Zersetzt sich an der Luft unter Bildung des Mangansalzes des o-Nitroso-phenols (B., R.).

2 - Nitrosohydroxylamino - anisol, 2 - Methoxy - phenylnitrosohydroxylamin $C_7H_8O_3N_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot N(OH)\cdot NO$ bezw. $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot N(:O):N\cdot OH$. *B.* Durch Einw. von Zinkstaub und Amylnitrit auf o-Nitro-anisol in wäßrig-alkoholischem Ammoniak (BAUDISCH, ROTHSCHILD, *B.* 48, 1663). — Das Kupfersalz gibt beim Kochen mit Xylol u. a. das Kupfersalz des o-Nitroso-phenols (B., R., *B.* 48, 1661). — $Cu(C_7H_7O_3N_2)_2$. Silbergraue Krystalle (aus Benzol). Leicht löslich in heißem Benzol, in Aceton und Chloroform.

2 - o - Toluolsulfonyloxy - phenylnitrosohydroxylamin, o - Toluolsulfonsäure - [2-nitrosohydroxylamino-phenylester] $C_{13}H_{12}O_5N_2S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot N(OH)\cdot NO$ bezw. $CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot N(:O):N\cdot OH$. *B.* Das Ammoniumsalz entsteht beim Zufügen von Amylnitrit zu einer mit Ammoniak gesättigten ätherischen Lösung von o-Toluolsulfonsäure-[2-hydroxylamino-phenylester] (BAUDISCH, PISTOR, SILBERBLATT, *B.* 49, 194). — $NH_4C_{13}H_{11}O_5N_2S$. Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 118—122° (Zers.). Leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol mit gelblicher Farbe. Zersetzt sich beim Aufbewahren an der Luft. — $Cu(C_{13}H_{11}O_5N_2S)_2$. Graublaue Flocken (aus Benzol + Ligroin). — $Mg(C_{13}H_{11}O_5N_2S)_2$. Flocken (aus Chloroform + Ligroin). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. Färbt sich an der Luft gelb. — $Y(C_{13}H_{11}O_5N_2S)_3$. Flocken (aus Benzol + Ligroin). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — $La(C_{13}H_{11}O_5N_2S)_3$. Flocken (aus Methanol + Ligroin). Löslich in Methanol, Essigester, Aceton, warmem Alkohol und warmem Xylol. — $Pr(C_{13}H_{11}O_5N_2S)_3$. Grüngelbstichige Krystalle (aus Benzol). — $Nd(C_{13}H_{11}O_5N_2S)_3$. Hellblaue Krystalle (aus Benzol). Sehr leicht löslich in Chloroform, Essigester und Aceton. — $Er(C_{13}H_{11}O_5N_2S)_3$. Flocken (aus Chloroform + Ligroin). Leicht löslich in fast allen organischen Lösungsmitteln. — $Th(C_{13}H_{11}O_5N_2S)_4$. Flocken (aus Benzol + Ligroin). Leicht löslich in fast allen organischen Lösungsmitteln. — $Pb(C_{13}H_{11}O_5N_2S)_2$. Nadeln (aus Benzol). — $Co(C_{13}H_{11}O_5N_2S)_2$. Rötliche Krystalle (aus Essigester + Ligroin). Sehr leicht löslich in Benzol, Essigester und Chloroform, löslich in heißem absolutem Äther mit grüner Farbe. — $Ni(C_{13}H_{11}O_5N_2S)_2$. Grünliche Krystalle (aus Essigester + Petroläther). Sehr leicht löslich in Chloroform + Aceton, schwer in Benzol, unlöslich in Äther und Tetrachlorkohlenstoff.

2 - p - Toluolsulfonyloxy - phenylnitrosohydroxylamin, p - Toluolsulfonsäure - [2-nitrosohydroxylamino-phenylester] $C_{13}H_{12}O_5N_2S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot N(OH)\cdot NO$ bezw. $CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot N(:O):N\cdot OH$. *B.* Das Ammoniumsalz entsteht beim Behandeln von p-Toluolsulfonsäure-[2-hydroxylamino-phenylester] mit Amylnitrit und Ammoniak in Benzol (BAUDISCH, KARZEW, *B.* 45, 1168). — Krystalle (aus Äther + Petroläther). F: 76,5°. — Zersetzt sich an der Luft. Liefert beim Behandeln mit siedender Natronlauge 2-Nitrosohydroxylamino-phenol (B., K.). — $NH_4C_{13}H_{11}O_5N_2S$. Niederschlag (aus alkoh. Ammoniak + Äther). F: 119° (B., K.). Unlöslich in den meisten organischen Lösungsmitteln (B., K.). Sehr leicht löslich in Wasser; geringe Mengen anorganischer Salze trüben die Lösung (B., GUREWITSCH, ROTHSCHILD, *B.* 49, 181). Färbt sich an der Luft erst gelb, dann schmutzig braun (B., K.). — $Cu(C_{13}H_{11}O_5N_2S)_2$. Graublauer Niederschlag (aus Chloroform + Ligroin). Sehr schwer löslich in Essigester, schwer in Chloroform und Aceton mit blauer Farbe, unlöslich in Ligroin und Wasser (B., G., R.). — $Cd(C_{13}H_{11}O_5N_2S)_2$. Krystalle (aus Essigester). Leicht löslich in Chloroform, Benzol, Aceton und Essigester, sehr schwer in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser und Ligroin (B., G., R.). — $Hg(C_{13}H_{11}O_5N_2S)_2$. Krystalle (aus Chloroform + Ligroin). Ziemlich leicht löslich in Chloroform mit gelber Farbe, löslich in Aceton mit grüner Farbe, schwer löslich in Alkohol, schwer löslich in Äther mit grüner Farbe. Färbt sich beim Aufbewahren erst gelb, dann grüngelb (B., G., R.). — $Al(C_{13}H_{11}O_5N_2S)_3$. Niederschlag (aus Benzol + Ligroin). Leicht löslich in Chloroform, Benzol, Aceton und Essigester, unlöslich in kaltem Methanol, Äther, Ligroin und Wasser (B., G., R.). — $La(C_{13}H_{11}O_5N_2S)_3$. Silberglänzende Nadeln (aus Essigester + Ligroin). Leicht löslich in Benzol, Chloroform, Aceton und Essigester, sehr schwer in Alkohol und Äther, unlöslich in Ligroin und Wasser (B., G., R.). — $Ce(C_{13}H_{11}O_5N_2S)_4$. Gelbe Krystalle (aus Benzol + Ligroin). Leicht löslich in Benzol mit tiefroter Farbe, leicht löslich in Chloroform, Aceton und Essigester, schwer in Äther, unlöslich in Wasser, Alkohol und Ligroin (B., G., R.). — $Th(C_{13}H_{11}O_5N_2S)_4$. Niederschlag (aus Chloroform + Ligroin oder Benzol + Ligroin). Leicht löslich in den üblichen organischen

Lösungsmitteln, unlöslich in Ligroin und Wasser (B., G., R.). — $Pb(C_{13}H_{11}O_5N_2S)_2$. Nadeln (aus Benzol oder Alkohol). Sehr leicht löslich in Aceton und Essigester, ziemlich leicht in Alkohol, schwer in Äther (B., G., R.). — $Bi(C_{13}H_{11}O_5N_2S)_3$. Gelbliches Krystallpulver (aus Benzol + Ligroin). Sehr leicht löslich in Aceton und Essigester, löslich in Benzol, Chloroform und Toluol mit tiefgelber, in Alkohol mit grüner Farbe, schwer löslich in Äther (B., G., R.). — $Cr(C_{13}H_{11}O_5N_2S)_3$. Graue Krystalle (aus Benzol + Ligroin). Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln (B., G., R.). — $UO_2(C_{13}H_{11}O_5N_2S)_2$. Gelbe Krystalle (aus Chloroform + Ligroin). Leicht löslich in Chloroform, Benzol, Aceton und Essigester, schwer in Toluol (B., G., R.). — $Mn(C_{13}H_{11}O_5N_2S)_2$. Grau. Löslich in Benzol, Chloroform, Aceton, siedendem Alkohol und siedendem Äther, unlöslich in Wasser und Ligroin (B., ROTHSCHILD, *B.* **48**, 1663). — $Fe(C_{13}H_{11}O_5N_2S)_3$. Gelbe Krystalle (aus Benzol + Ligroin). Löslich in Chloroform mit tiefroter, in Benzol mit rotgelber Farbe, sehr leicht löslich in Aceton und in Essigester mit roter Farbe (B., G., R.). — $Co(C_{13}H_{11}O_5N_2S)_2$. Blaßrosa Krystallpulver (aus Chloroform + Ligroin). Leicht löslich in Alkohol, leicht löslich in Chloroform mit schwach gelbroter, in Aceton mit gelblicher Farbe, löslich in Essigester mit rötlichgelber Farbe, schwer löslich in kaltem Toluol, sehr schwer in Äther; löslich in Ammoniak mit gelblicher, in Pyridin mit tiefroter Farbe; schwer löslich in kalter verdünnter Salzsäure (B., G., R.). — $Ni(C_{13}H_{11}O_5N_2S)_2$. Grüne Krystalle (aus Chloroform + Ligroin). Leicht löslich in Benzol, Aceton und Essigester, löslich in Toluol mit grüner Farbe; löslich in Ammoniak und Pyridin; schwer löslich in verd. Salzsäure (B., G., R.).

3-Nitrosohydroxylamino-phenol, 3-Oxy-phenylnitrosohydroxylamin $C_6H_6O_3N_2$ = $HO\cdot C_6H_4\cdot N(OH)\cdot NO$ bezw. $HO\cdot C_6H_4\cdot N(:O):N\cdot OH$. *B.* Das Ammoniumsalz entsteht, wenn man 3-Nitro-phenol mit Schwefelwasserstoff und Ammoniak in 90%igem Alkohol reduziert, in die Lösung des Reaktionsprodukts in Benzol + Petroläther Ammoniak bis zur Sättigung unter Eiskühlung einleitet und dann Amylnitrit zufügt (BAUDISCH, KLAUS, *B.* **50**, 330). — Das Ammoniumsalz liefert bei der Einw. von verd. Salzsäure in der Kälte Phenol-diazoniumchlorid-(3). — Ammoniumsalz. Sehr leicht löslich in destilliertem Wasser. Färbt sich beim Erwärmen mit verd. Salzsäure rot. — Kupfersalz und Kobaltsalz: B., K.

3-Nitrosohydroxylamino-anisol, 3-Methoxy-phenylnitrosohydroxylamin $C_7H_8O_3N_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot N(OH)\cdot NO$ bezw. $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot N(:O):N\cdot OH$. *B.* Das Ammoniumsalz entsteht, wenn man 3-Nitro-anisol mit Schwefelwasserstoff und Ammoniak in 96%igem Alkohol reduziert, in die Lösung des Reaktionsprodukts in Äther Ammoniak bei 0° einleitet und dann Amylnitrit zufügt; das freie Nitrosohydroxylamin erhält man aus dem Ammoniumsalz durch Ansäuern mit Metaphosphorsäure (BAUDISCH, FÜRST, *B.* **48**, 1666). — Hellgelbe Nadeln (aus Ligroin). F: 77°; zersetzt sich bei 80—81°. — Das Ammoniumsalz liefert bei der Oxydation mit frisch bereitetem Bromwasser bei —10° m-Nitroso-anisol. — $NH_4C_7H_7O_3N_2$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 135°. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol. — $Cu(C_7H_7O_3N_2)_2$. Blaugraues Pulver (aus Chloroform + Petroläther). — $Fe(C_7H_7O_3N_2)_3$. Gelbbraun. Löslich in organischen Lösungsmitteln, außer in Petroläther und Ligroin, mit gelber bis roter Farbe.

4-Nitrosohydroxylamino-phenol, 4-Oxy-phenylnitrosohydroxylamin $C_6H_6O_3N_2$ = $HO\cdot C_6H_4\cdot N(OH)\cdot NO$ bezw. $HO\cdot C_6H_4\cdot N(:O):N\cdot OH$. *B.* Das Ammoniumsalz entsteht aus dem Ammoniumsalz des p-Toluolsulfonsäure-[4-nitrosohydroxylamino-phenylesters] durch Kochen mit Natronlauge, nachfolgendes Behandeln mit Metaphosphorsäure und Einleiten von Ammoniak in die äther. Lösung des Reaktionsprodukts (BAUDISCH, KARZEW, *B.* **50**, 329). — Blättchen (aus Äther). Zersetzt sich zwischen 70° und 100°. — $NH_4C_6H_5O_3N_2$. Krystalle (aus Methanol + Äther). F: 131—132°. — Kupfersalz und Kobaltsalz: B., KLAUS, *B.* **50**, 331.

4-p-Toluolsulfonyloxy-phenylnitrosohydroxylamin, p-Toluolsulfonsäure-[4-nitrosohydroxylamino-phenylester] $C_{13}H_{12}O_5N_2S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot N(OH)\cdot NO$ bezw. $CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot N(:O):N\cdot OH$. *B.* Das Ammoniumsalz entsteht aus p-Toluolsulfonsäure-[4-hydroxylamino-phenylester] durch Einw. von Amylnitrit und Ammoniak in Äther (BAUDISCH, KARZEW, *B.* **50**, 328). — Nadeln (aus Ligroin). F: 84,2°. — $NH_4C_{13}H_{11}O_5N_2S$. Krystalle (aus alkoh. Ammoniak + Äther). F: 132°. — $Fe(C_{13}H_{11}O_5N_2S)_3$. Braune Nadeln (aus Äther). Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

C. Verbindungen, die außer der Gruppe N_2O_2H Oxosauerstoff enthalten.

1. N_2O_2H-Derivate der Monooxo-Verbindungen.

a) N_2O_2H-Derivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-2}O$.

N_2O_2H-Derivate der Monooxo-Verbindungen $C_{10}H_{18}O$.

1. ***N_2O_2H - Derivate des 1 - Methyl - 4 - isopropyl - cyclohexanons - (2) [p-Menthanons-(2)]*** $C_{10}H_{18}O = CH_3 \cdot C_6H_8O \cdot CH(CH_3)_2$.

Oxim des 1 - Nitrosohydroxylamino - p - menthanons - (2), Oxim des 1 - Isonitramino - p - menthanons - (2), Oxim des 1 - Nitrosohydroxylamino - tetrahydrocarvons $C_{10}H_{19}O_3N_3 = \frac{CH_3}{ON \cdot (HO)N}{>}C{<}\frac{CH_2 \text{———} CH_2}{C(:N \cdot OH) \cdot CH_2}{>}CH \cdot CH(CH_3)_2$ bezw. $\frac{CH_3}{HO \cdot N:(O:)N}{>}C{<}\frac{CH_2 \text{———} CH_2}{C(:N \cdot OH) \cdot CH_2}{>}CH \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus dem Hydrochlorid des Oxims des 1-Hydroxylamino-p-menthanons-(2) (S. 15) bei der Einw. von Natriumnitrit-Lösung bei 0° (CUSMANO, *R. A. L.* [5] **22** I, 620). — Tafeln mit 1 H_2O (aus verd. Alkohol). Wird beim Aufbewahren im Exsiccator wasserfrei und bildet dann ein Öl, das bei der Einw. von Wasser wieder krystallisiert. F: 64°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Wasser. — Beim Kochen des Kaliumsalzes mit Wasser erhält man l-Carvotanacetonoxim; läßt man dagegen die wäßr. Lösung des Kaliumsalzes über konz. Schwefelsäure eindunsten und zerlegt das Reaktionsprodukt mit Kohlensäure, so entsteht das Oxim eines optisch aktiven p-Menthanol-(1)-ons-(2) (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 507). — Ammoniumsalz. Krystalle. Ziemlich leicht löslich in Wasser. — Das Silbersalz explodiert beim Erhitzen.

2. ***N_2O_2H - Derivate des 1 - Methyl - 4 - isopropyl - cyclohexanons - (3), [p-Menthanons-(3)]*** $C_{10}H_{18}O = CH_3 \cdot C_6H_8O \cdot CH(CH_3)_2$.

2 - Brom - 4 - nitrosohydroxylamino - p - menthanon - (3), 2 - Brom - 4 - nitrosohydroxylamino - menthon $C_{10}H_{17}O_3N_2Br = CH_3 \cdot HC{<}\frac{CH_2 \cdot CH_2}{CHBr \cdot CO}{>}C{<}\frac{CH(CH_3)_2}{N(OH) \cdot NO}$ bezw. $CH_3 \cdot HC{<}\frac{CH_2 \cdot CH_2}{CHBr \cdot CO}{>}C{<}\frac{CH(CH_3)_2}{N(:O):N \cdot OH}$. *B.* Aus 2-Brom-4-hydroxylamino-p-menthanon-(3) (S. 15) durch Einw. von Natriumnitrit in Salzsäure unter Eiskühlung (CUSMANO, *R. A. L.* [5] **22** II, 575). — Zersetzliche Nadeln. Zersetzt sich bei 35° explosionsartig unter Entwicklung roter Dämpfe. — Bei schwachem Erwärmen mit Kalilauge entsteht Buccocampher (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 317).

8-Nitrosohydroxylamino-p-menthanon-(3), 8-Nitrosohydroxylamino-menthon, Pulegonnitrosohydroxylamin $C_{10}H_{18}O_3N_2 =$
$CH_3 \cdot HC{<}\frac{CH_2 \cdot CH_2}{CH_2\text{—}CO}{>}CH \cdot C(CH_3)_2 \cdot N(OH) \cdot NO$ bezw.
$CH_3 \cdot HC{<}\frac{CH_2 \cdot CH_2}{CH_2\text{—}CO}{>}CH \cdot C(CH_3)_2 \cdot N(:O):N \cdot OH$ *(S. 677).* — Hydroxylaminsalz $C_{10}H_{18}O_3N_2 + H_2N \cdot OH$. Nadeln. F: 68° (Zers.) (CUSMANO, *R. A. L.* [5] **22** I, 622). Spaltet bei der Einw. von Säuren Hydroxylamin ab. Bei kurzem Aufbewahren der Lösungen in Alkohol oder in Äther entsteht das Oxim des 8-Nitrosohydroxylamino-menthons.

Oxim $C_{10}H_{19}O_3N_3 = CH_3 \cdot C_6H_8(:N \cdot OH) \cdot C(CH_3)_2 \cdot N_2O_2H$. *B.* Bei kurzem Aufbewahren der Lösungen des Hydroxylaminsalzes des 8-Nitrosohydroxylamino-menthons in Alkohol oder in Äther (CUSMANO, *R. A. L.* [5] **22** I, 622). — Prismen. F: 77°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig, schwer in warmem Wasser. — Bleibt beim Erwärmen auf 150° längere Zeit unverändert. Bei der Einw. von Säuren erhält man 8-Nitrosohydroxylamino-menthon. — Ammoniumsalz. Prismen. Zersetzt sich bei ca. 100°. — $NaC_{10}H_{18}O_3N_3 + 4H_2O$. An der Luft beständige Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmilzt wasserhaltig bei 66°, wird bei weiterem Erhitzen unter Wasserverlust wieder fest und schmilzt dann wasserfrei bei 220° (Zers.). Wird beim Aufbewahren im Exsiccator wasserfrei. — $KC_{10}H_{18}O_3N_3 + 2H_2O$. Tafeln (aus verd. Alkohol). Explodiert oberhalb 350°.

b) N_2O_2H-Derivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-4}O$.

N_2O_2H-Derivate der Monooxo-Verbindungen $C_{10}H_{16}O$.

1. ***N_2O_2H-Derivat des 2.6.6-Trimethyl-bicyclo-[1.1.3]-heptanons-(3) (Pinocamphons)*** $C_{10}H_{16}O = (CH_3)_3C_7H_7O$.

Oxim des 2-Nitrosohydroxylamino-2.6.6-trimethyl-bicyclo-[1.1.3]-heptanons-(3), Oxim des 2-Isonitramino-2.6.6-trimethyl-bicyclo-[1.1.3]-heptanons-(3), Isonitraminoxim aus dl-α-Pinen $C_{10}H_{17}O_2N_3$ =

HO·N:C·C(CH₃)[N(OH)·NO]·CH | CH₂ | H₂C—CH——C(CH₃)₂ bezw. HO·N:C·C(CH₃)[N(:O):N·OH]·CH | CH₂ | H₂C—CH——C(CH₃)₂

B. Aus dem Hydrochlorid oder Sulfat des Hydroxylaminooxims aus dl-α-Pinen (S. 16) durch Einw. von Natriumnitrit-Lösung unter Kühlung (CUSMANO, *G.* 40 II, 126; 41 I, 140; *R. A. L.* [5] 19 I, 749; II, 65). — Prismen (aus Äther oder aus Äther + Petroläther). F: 127° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in warmem Äther, fast unlöslich in Ligroin. — Färbt sich beim Aufbewahren rosa. Gibt beim Erwärmen mit Wasser oder Essigsäure auf dem Wasserbad das Oxim des dl-Carvonhydrats (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 510); beim Erwärmen mit Essigsäure erhält man außerdem noch geringe Mengen dl-Carvoxim. Beim Aufbewahren oder Erwärmen der wäßrigen oder methylalkoholischen Lösungen der Alkalisalze erhält man dl-Nitrosopinen (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 104) und das Oxim des Oxypinocamphons (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 511). Gibt die LIEBERMANNsche Nitrosoreaktion. Gibt mit Eisenchlorid in alkoh. Lösung eine weinrote Färbung. — Hydroxylaminsalz $C_{10}H_{17}O_2N_3 + H_3N \cdot OH$. Prismen (aus Alkohol + Äther). F: 110° (Zers.). Zersetzt sich beim Erwärmen mit Wasser. — Natriumsalz. Pulver. Zersetzt sich heftig bei 92—95°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Wasser.

2. ***N_2O_2H-Derivat des 3.7.7-Trimethyl-bicyclo-[0.1.4]-heptanons-(2) (Carons)*** $C_{10}H_{16}O = (CH_3)_3C_7H_7O$.

3-Nitrosohydroxylamino-3.7.7-trimethyl-bicyclo-[0.1.4]-heptanon-(2), Caronbisnitrosylsäure $C_{10}H_{16}O_3N_2$ = ON·(HO)N·(CH₃)C·CO·CH / H₂C·CH₂·CH >C(CH₃)₂ bezw. (HO·N:)(O:)N·(CH₃)C·CO·CH / H₂C·CH₂·CH >C(CH₃)₂ *(S. 678)*. *B.* Zur Bildung aus Bisnitrosocaron vgl. BAMBERGER, *B.* 44, 3069.

c) N_2O_2H-Derivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-8}O$.

1. N_2O_2H-Derivate des Benzaldehyds $C_7H_6O = C_6H_5 \cdot CHO$.

2-Nitramino-benzaldehyd, 2-Formyl-phenylnitramin $C_7H_6O_3N_2$, s. nebenstehende Formeln. *B.* Bei der Einw. von Natriumnitrit und Salzsäure auf Anthranil (Syst. No. 4195), neben anderen Produkten (BAMBERGER, FODOR, *B.* 43, 3325; B., *B.* 48, 574, 575 Anm. 6). Beim Behandeln von rohem 2-Nitrosohydroxylamino-benzaldehyd mit verd. Schwefelsäure (B., F.; B.). — Nadeln (aus Wasser oder Tetrachlorkohlenstoff). F: 69—70°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig und Aceton, leicht in siedendem, schwer in kaltem Wasser, schwer löslich in Gasolin. Löslich in Sodalösung, Natronlauge und Ammoniak. Schwer flüchtig mit Wasserdampf. — Bei Lichtausschluß beständig. Verhalten bei der Einw. von siedender verdünnter Schwefelsäure, von Chlorkalk und von Zinkstaub in Essigsäure: B. Liefert mit Phenylhydrazin ein gelbes Phenylhydrazon, mit 4-Nitro-phenylhydrazin ein gelbes 4-Nitrophenylhydrazon. Gibt in essigsaurer Lösung mit etwas Zinkstaub und α-Naphthylamin eine violette Färbung.

(Formeln: C₆H₄(CHO)·NH·NO₂ bezw. C₆H₄(CHO)·N:N(:O)·OH)

2-Nitrosohydroxylamino-benzaldehyd, 2-Formyl-phenylnitrosohydroxylamin $C_7H_6O_3N_2$, s. nebenstehende Formeln *(S. 678)*. Liefert bei der Einw. von verd. Schwefelsäure oder bei der Oxydation mit Permanganat in alkalischer oder saurer Lösung 2-Nitroso-benzaldehyd (BAMBERGER, FODOR, *B.* 42, 2573; 43, 3326, 3331); bei der Einw. von verd. Schwefelsäure auf rohen, aus Anthranil gewonnenen 2-Nitrosohydroxylamino-benzaldehyd erhält man außerdem noch 2-Nitramino-benzaldehyd (B., F.; B., *B.* 48, 574).

(Formeln: C₆H₄(CHO)·N(OH)·NO bezw. C₆H₄(CHO)·N(:O):N·OH)

2. N_2O_2H-Derivate des Acetophenons $C_8H_8O = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_3$.

2-Nitramino-acetophenon, 2-Acetyl-phenyl-nitramin $C_8H_8O_3N_2$, s. nebenstehende Formeln. *B.* Aus Methylanthranil (Syst. No. 4195) durch Einw. von Natriumnitrit und ca. 15%iger Schwefelsäure oder 23%iger Salzsäure unter Eiskühlung, neben anderen Produkten (BAMBERGER, *B.* **48**, 548, 554). — Nadeln oder Prismen (aus Wasser), Prismen (aus Tetrachlorkohlenstoff). F: 103° bis 104°. Sehr leicht löslich in Aceton und siedendem Alkohol, ziemlich leicht in Äther, schwer in kaltem Wasser. Leicht löslich in Sodalösung, Alkalilauge und Ammoniak. Schwer flüchtig mit Wasserdampf. — Unter Lichtausschluß beständig. Liefert bei der Reduktion sowie bei kurzem Erwärmen mit verd. Schwefelsäure Acetophenon-diazoniumsalz-(2). Gibt bei der Einw. von 62%iger Schwefelsäure bei —15° bis —10° 3-Nitro-2-amino-acetophenon, 5-Nitro-2-amino-acetophenon und andere Produkte. Liefert in essigsaurer Lösung mit Chlorkalk-Lösung bei 0° 2-Chlornitramino-acetophenon (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 364). — Gibt mit α-Naphthylamin in Eisessig bei Gegenwart von Zink eine rotviolette Färbung. — $AgC_8H_7O_3N_2$. Nadeln (aus Wasser). Verpufft beim Erhitzen.

$C_6H_4(CO \cdot CH_3) \cdot NH \cdot NO_2$ bezw. $C_6H_4(CO \cdot CH_3) \cdot N:N(:O) \cdot OH$

Phenylhydrazon $C_{14}H_{14}O_2N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N:C(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot N_2O_2H$. *B.* Aus 2-Nitramino-acetophenon und Phenylhydrazin-hydrochlorid in Essigsäure bei Gegenwart von Natriumacetat bei 50—60° (BAMBERGER, *B.* **48**, 558). — Gelbe Blättchen oder Tafeln (aus Alkohol). F: 132,5°. Sehr leicht löslich in Aceton, löslich in siedendem Alkohol, ziemlich schwer löslich in Äther, sehr schwer in kaltem Wasser. Leicht löslich in verd. Natronlauge, Ammoniak und Sodalösung. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit indigoblauer, in rauchender Salzsäure mit blaugrüner Farbe, die über Blau in Braunrot übergeht.

4-Nitro-phenylhydrazon $C_{14}H_{13}O_4N_5 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N:C(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot N_2O_2H$. *B.* Aus 2-Nitramino-acetophenon und 4-Nitro-phenylhydrazin-hydrochlorid in Essigsäure (BAMBERGER, *B.* **48**, 559). — Gelbe Nadeln mit violettem Oberflächenschimmer (aus Aceton + Chloroform). F: 173° (Zers.). Leicht löslich in siedendem Alkohol, siedendem Eisessig und kaltem Aceton, schwer in Chloroform und Äther. Löslich in Natronlauge und Ammoniak mit roter, in Sodalösung mit orangegelber Farbe.

2. N_2O_2H-Derivate der Dioxo-Verbindungen.

N_2O_2H-Derivate des Anthrachinons $C_{14}H_8O_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_4$.

1-Nitramino-anthrachinon $C_{14}H_8O_4N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot NO_2$ bezw. $C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot N:N(:O) \cdot OH$ *(S. 679)*. Gibt beim Behandeln mit kalter konzentrierter Schwefelsäure oder heißer konzentrierter Salzsäure 2-Nitro-1-amino-anthrachinon und 4-Nitro-1-amino-anthrachinon (Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D. R. P. 259432; *C.* **1913** I, 1742; *Frdl.* **11**, 560).

2-Nitramino-anthrachinon $C_{14}H_8O_4N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot NO_2$ bezw. $C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot N:N(:O) \cdot OH$. *B.* Aus Anthrachinon-isodiazotat-(2) durch Behandeln mit Natriumhypochlorit-Lösung (Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D. R. P. 259432; *C.* **1913** I, 1742; *Frdl.* **11**, 561). — Gibt beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure 1-Nitro-2-amino-anthrachinon.

3-Nitro-2-nitramino-anthrachinon $C_{14}H_7O_6N_3 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(NO_2) \cdot NH \cdot NO_2$ bezw. $C_6H_4(CO)_2C_6H_2(NO_2) \cdot N:N(:O) \cdot OH$ *(S. 679)*. *B.* {Aus 2-Amino-anthrachinon .... (SCHOLL, SCHNEIDER, EBERLE, *B.* **37**, 4431}; SCHOLL, EBERLE, *M.* **32**, 1037). — Verwendung zur Darstellung von braunen Wollfarbstoffen: BAYER & Co., D. R. P. 220032; *C.* **1910** I, 1308; *Frdl.* **9**, 718.

1.5-Dinitramino-anthrachinon $C_{14}H_8O_6N_4 = O_2N \cdot HN \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot NO_2$ bezw. $HO \cdot (O:)N:N \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot N:N(:O) \cdot OH$ *(S. 679)*. Gibt beim Behandeln mit kalter konzentrierter Schwefelsäure 2.6-Dinitro-1.5-diamino-anthrachinon und 4.8-Dinitro-1.5-diamino-anthrachinon (Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D. R. P. 259432; *C.* **1913** I, 1742; *Frdl.* **11**, 561).

2.6-Dibrom-4.8-dinitro-1.5-dinitramino-anthrachinon $C_{14}H_4O_{10}N_6Br_2 = O_2N \cdot HN \cdot C_6HBr(NO_2)(CO)_2C_6HBr(NO_2) \cdot NH \cdot NO_2$ bezw. $HO \cdot (O:)N:N \cdot C_6HBr(NO_2)(CO)_2C_6HBr(NO_2) \cdot N:N(:O) \cdot OH$ *(S. 680)*. Das Ammoniumsalz gibt bei längerem Kochen mit Dimethylanilin 2.6-Dibrom-1.4.5.8-tetraamino-anthrachinon und andere Produkte (ZINKE, *M.* **34**, 1008; vgl. SCHOLL, KRIEGER, *B.* **37**, 4687).

2.6-Dinitramino-anthrachinon $C_{14}H_8O_6N_4 = O_2N\cdot HN\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot NH\cdot NO_2$ bezw. $HO\cdot(O:)N:N\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot N:N(:O)\cdot OH$. *B.* Aus (nicht näher beschriebenem) Anthrachinon-bis-isodiazotat-(2.6) durch Behandeln mit Natriumhypochlorit (Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D. R. P. 259432; *C.* **1913** I, 1742; *Frdl.* **11**, 561). — Gibt beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure 1.5-Dinitro-2.6-diamino-anthrachinon.

D. Verbindungen, die außer der Gruppe N_2O_2H Hydroxyl und Oxosauerstoff enthalten.

Oxim des 1-Nitrosohydroxylamino-p-menthanol-(8)-ons-(2), Oxim des 1-Isonitramino-p-menthanol-(8)-ons-(2), Isonitraminooxim aus dl-α-Terpineol $C_{10}H_{19}O_4N_3 = \frac{CH_3}{ON\cdot(HO)N}{>}C{<}\frac{C(:N\cdot OH)\cdot CH_2}{CH_2 \text{———} CH_2}{>}CH\cdot C(OH)(CH_3)_2$ bezw. $\frac{CH_3}{HO\cdot N:(O:)N}{>}C{<}\frac{C(:N\cdot OH)\cdot CH_2}{CH_2 \text{———} CH_2}{>}CH\cdot C(OH)(CH_3)_2$. *B.* Aus dem Hydroxylaminooxim aus dl-α-Terpineol (S. 18) durch Einw. von salpetriger Säure (CUSMANO, LINARI, *G.* **42** I, 5). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 156—157° (Zers.). Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser. — Zersetzt sich langsam am Licht. Liefert beim Erwärmen mit Wasser auf dem Wasserbad das Oxim des Ketoterpins(?) (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 595) und Oximino-cineol (Syst. No. 2460); bei der Einw. geringer Mengen Mineralsäuren erhält man außer Oximino-cineol noch dl-Carvonhydrat (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 510) und γ.γ-Dimethyl-β-[γ-oxo-butyl]-butyrolacton (Syst. No. 2475). Beim Erwärmen mit Alkalilauge erhält man das Oxim des dl-Carvonhydrats. — Gibt die LIEBERMANNsche Nitrosoreaktion. Liefert mit Eisenchlorid-Lösung eine blutrote Färbung.

E. Verbindungen, die außer der Gruppe N_2O_2H Aminogruppen enthalten.

N_2O_2H-Derivate des Anilins $C_6H_7N = C_6H_5\cdot NH_2$.

1-Dimethylamino-3-nitrosohydroxylamino-benzol, 3-Dimethylamino-phenylnitrosohydroxylamin $C_8H_{11}O_2N_3 = (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot N(OH)\cdot NO$ bezw. $(CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot N(:O):N\cdot OH$. *B.* Das Ammoniumsalz entsteht beim Zufügen von Amylnitrit zu einer mit Ammoniak gesättigten ätherischen Lösung von N-[3-Dimethylamino-phenyl]-hydroxylamin (S. 20) (BAUDISCH, ROM, *B.* **49**, 205). — Das Ammoniumsalz gibt mit salzsaurer Eisenchlorid-Lösung eine rote Färbung. — $NH_4C_8H_{10}O_2N_3$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in heißem Alkohol. Bräunt sich bei 1—2-stdg. Aufbewahren und wird dann in Wasser unlöslich. Läßt man die alkoh. Lösung verdunsten, so scheiden sich rotviolette Nadeln aus, die in Wasser unlöslich sind und sich in verd. Salzsäure mit roter Farbe lösen. — $Cu(C_8H_{10}O_2N_3)_2$. Grüner Niederschlag (aus Benzol). Leicht löslich in heißem Chloroform und Benzol, sehr schwer in heißem Alkohol, unlöslich in Aceton, Äther und Wasser. Löslich in Säuren mit dunkelroter Farbe. — $La(C_8H_{10}O_2N_3)_3$. Hellgelber Niederschlag (aus Chloroform + Aceton + Petroläther). Leicht löslich in Pyridin. — $Pr(C_8H_{10}O_2N_3)_3$. Amorpher Niederschlag (aus Chloroform + Petroläther). Zersetzt sich bei 145°. Leicht löslich in Aceton und Chloroform mit gelber Farbe, löslich in Pyridin. — $Nd(C_8H_{10}O_2N_3)_3$. Gelbgrüner Niederschlag (aus Chloroform + Petroläther). Löslich in Chloroform, Aceton und Pyridin. Löslich in Salzsäure mit roter Farbe. — $Th(C_8H_{10}O_2N_3)_4$. Gelber Niederschlag (aus Chloroform + Benzol + Petroläther). Löslich in heißem Alkohol, schwer löslich in heißem Benzol. — $Fe(C_8H_{10}O_2N_3)_3$. Violettstichig braunschwarzer Niederschlag (aus Chloroform + Ligroin oder Petroläther). Sehr leicht löslich in Chloroform, leicht in Äther mit roter Farbe, löslich in Benzol, schwer löslich in Aceton. — $Co(C_8H_{10}O_2N_3)_2$. Fleischroter Niederschlag (aus Chloroform + Petroläther oder Ligroin). Zersetzt sich bei ca. 110°. Leicht löslich in Methanol und heißem Benzol mit roter Farbe, schwer in Äther, kaltem Benzol und kaltem Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Petroläther. Löslich in Schwefelsäure mit roter Farbe. — $Ni(C_8H_{10}O_2N_3)_2$. Hellgrüne Krystalle (aus Chloroform). F: 151°. Färbt sich in der Wärme gelb. Leicht löslich in Methanol mit gelber Farbe, leicht löslich in der Wärme in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Xylol, löslich in warmem Nitrobenzol mit roter Farbe, schwer löslich in Äther, unlöslich in Petroläther. Löslich in konz. Schwefelsäure mit dunkelroter Farbe.

1-p-Toluolsulfonylamino-3-nitrosohydroxylamino-benzol, 3-p-Toluolsulfonyl-amino-phenylnitrosohydroxylamin, p-Toluolsulfonsäure-[3-nitrosohydroxylamino-anilid] $C_{13}H_{13}O_4N_3S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot N(OH)\cdot NO$ bezw. $CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot N(:O):N\cdot OH$. *B.* Das Ammoniumsalz entsteht, wenn man in eine Chloroform-Lösung von p-Toluolsulfonsäure-[3-hydroxylamino-anilid] (S. 20) Ammoniak unter sehr guter Kühlung einleitet und dann Amylnitrit zugibt (BAUDISCH, PISTOR, SILBERBLATT, *B.* **49**, 198). — Schuppen (aus Äther). F: 109—111°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser. Zersetzt sich an der Luft. — $NH_4C_{13}H_{12}O_4N_3S$. Krystalle. F: 165° (Zers.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. — $Cu(C_{13}H_{12}O_4N_3S)_2$. Hellblaue Flocken (aus Essigester + Petroläther). Löslich in warmem Alkohol und warmem Methanol, unlöslich in Wasser. — $Fe(C_{13}H_{12}O_4N_3S)_3$. Rotbraune Flocken (aus Essigester + Petroläther). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer in Ligroin. — $Co(C_{13}H_{12}O_4N_3S)_2$. Hellrosa Flocken (aus Essigester + Petroläther). Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. — $Ni(C_{13}H_{12}O_4N_3S)_2$. Hellgrüne Flocken (aus Essigester + Petroläther). Löslich in fast allen organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser.

1-[p-Toluolsulfonyl-methyl-amino]-3-nitrosohydroxylamino-benzol, 3-[p-Toluolsulfonyl-methyl-amino]-phenylnitrosohydroxylamin, p-Toluolsulfonsäure-[N-methyl-3-nitrosohydroxylamino-anilid] $C_{14}H_{15}O_4N_3S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_4\cdot N(OH)\cdot NO$ bezw. $CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_4\cdot N(:O):N\cdot OH$. *B.* Das Ammoniumsalz entsteht, wenn man zu einer mit Ammoniak gesättigten, ätherischen Lösung von p-Toluolsulfonsäure-[N-methyl-3-hydroxylamino-anilid] (S. 21) Amylnitrit zufügt (BAUDISCH, PISTOR, SILBERBLATT, *B.* **49**, 201). — $NH_4C_{14}H_{14}O_4N_3S$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). Zersetzt sich von ca. 134° an. Unlöslich in Aceton und Chloroform. Ist an der Luft und am Licht sehr unbeständig. — $Al(C_{14}H_{14}O_4N_3S)_3$. Farbloser Niederschlag (aus Essigester + Petroläther). Leicht löslich in fast allen organischen Lösungsmitteln. — $Y(C_{14}H_{14}O_4N_3S)_3$. Farbloser Niederschlag (aus Essigester + Petroläther). Sehr leicht löslich in der Wärme in fast allen organischen Lösungsmitteln. — $Pb(C_{14}H_{14}O_4N_3S)_2$. Farbloser Niederschlag (aus Essigester + Ligroin). Leicht löslich in Chloroform, schwer in Benzol. — $Cr(C_{14}H_{14}O_4N_3S)_3$. Hellgelber Niederschlag (aus Essigester + Petroläther). Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln mit gelber Farbe. — $Co(C_{14}H_{14}O_4N_3S)_2$. Rötlichgrauer Niederschlag (aus Chloroform + Ligroin). Sehr leicht löslich in Chloroform mit grünlich schillernder Farbe, leicht löslich in fast allen anderen organischen Lösungsmitteln. — $Ni(C_{14}H_{14}O_4N_3S)_2$. Schwach grünliche Krystalle (aus Benzol). Zersetzt sich bei 135°.

XVI. Triazene.

(Derivate von $HN:N\cdot NH_2$.)

A. Triazenoderivate der Kohlenwasserstoffe.

1. Mono-triazene $C_nH_{2n-5}N_3$.

1. **Phenyltriazen** $C_6H_7N_3 = C_6H_5\cdot N_3H_2$.

1.3 - Diphenyl - triazen - (1), Diazoaminobenzol $C_{12}H_{11}N_3 = C_6H_5\cdot N:N\cdot NH\cdot C_6H_5$ *(S. 687)*. *B.* Zur Bildung aus Anilinhydrochlorid und Natriumnitrit vgl. VAUBEL, *Ch. Z.* **35**, 1238. Diazoaminobenzol entsteht beim Kochen von wäßr. Anilinnitrat-Lösung mit Eisen unter Luftabschluß (V., *Ch. Z.* **37**, 638). Aus N-Nitroso-N-phenyl-harnstoff und Anilin in Methanol (HAAGER, *M.* **32**, 1092). — Schwefelgelb. F: 98—98,5° (GOLDSCHMIDT, *B.* **46**, 1531 Anm. 1). Absorptionsspektrum des Dampfes: PURVIS, *Soc.* **105**, 597; alkoh. Lösungen: P.; HANTZSCH, LIFSCHITZ, *B.* **45**, 3024. Bei 20—25° lösen 100 g Wasser 0,05 g, 100 g Pyridin ca. 140 g, 100 g 50%iges Pyridin ca. 70 g Diazoaminobenzol (DEHN, *Am. Soc.* **39**, 1400). Die Lösungen in allen Lösungsmitteln sind gelb (G.). — Zur Überführung von Diazoaminobenzol in Benzoldiazoniumnitrat bezw. Benzoldiazoniumpikrat durch Behandeln mit Amylnitrit bezw. Pikrinsäure (CIUSA, PESTALOZZA, *R. A. L.* [5] **18 II**, 92) vgl. a. C., P., *G.* **41 I**, 393. — Gibt mit konzentrierter eiskalter Salzsäure eine kräftige citronengelbe, mit verd. Salzsäure eine schwache rosa Färbung (MOHR, *J. pr.* [2] **90**, 524 Anm.). — Natriumsalz $C_6H_5\cdot N_3Na\cdot C_6H_5$. Rein gelb (GOLDSCHMIDT, *B.* **46**, 1531 Anm. 1). — Mercurisalz $[C_6H_5\cdot N_3\cdot C_6H_5]_2Hg$. Vgl. dazu auch C., P., *G.* **41 I**, 394.

S. 690, Z. 22 v. o. statt „A. **414**“ *lies „A.* **411**“.

1(oder 3) - [α - Phenylhydrazono - äthyl] - 3(oder 1) - phenyl - triazen - (1), Phenylhydrazon des 1(oder 3)-Phenyl-3(oder 1)-acetyl-triazens-(1) $C_{14}H_{15}N_5 = C_6H_5\cdot NH\cdot N:N\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot C_6H_5$ oder $C_6H_5\cdot N:N\cdot NH\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Bei längerem Kochen von Acetaldehyd-phenylhydrazon mit Azidobenzol in Gegenwart von Natriumäthylat in absol. Alkohol (DIMROTH, MERZBACHER, *B.* **43**, 2901). — Rotgelbe Täfelchen oder rote Warzen (aus verd. Alkohol oder Benzol + Petroläther). F: 101° (Zers.). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Ligroin, unlöslich in Wasser. Wird durch siedende Lösungsmittel leicht zersetzt. Schwer löslich in verd. Alkalien mit gelber Farbe. — Wird durch verd. Salzsäure in Benzoldiazoniumchlorid und ω-Phenyl-acetamidrazon (S. 64) zerlegt.

1(oder 3) - [Phenylhydrazono - carboxy - methyl] - 3(oder 1) - phenyl - triazen - (1), Phenylhydrazon der 1(oder 3)-Phenyl-triazen-(1)-glyoxylsäure-(3 oder 1) $C_{14}H_{13}O_2N_5 = C_6H_5\cdot NH\cdot N:N\cdot C(CO_2H):N\cdot NH\cdot C_6H_5$ oder $C_6H_5\cdot N:N\cdot NH\cdot C(CO_2H):N\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Das Natriumsalz entsteht bei kurzem Kochen von höherschmelzendem Glyoxylsäure-phenylhydrazon (S. 83) und Azidobenzol mit Natriumäthylat in absol. Alkohol (DIMROTH, MERZBACHER, *B.* **43**, 2902). — Sehr unbeständig. — Bei der Einw. von Benzoylchlorid auf das Natriumsalz in Äther entsteht 1-Phenyl-4-benzolazo-5-oxy-1.2.3-triazol (Syst. No. 3888). — $NaC_{14}H_{12}O_2N_5 + 3H_2O$. Gelbe Krystalle (aus wäßr. Aceton). Schwer löslich in Wasser, leichter in verd. Alkohol oder Aceton; das wasserfreie Salz ist sehr leicht löslich in kaltem Aceton. Gibt mit überschüssiger Natronlauge eine rote Färbung.

1(oder 3) - Phenyl - triazen - (1) - carbonsäure - (3 oder 1) - nitril, 1(oder 3)-Phenyl-3(oder 1)-cyan-triazen-(1), Benzoldiazo-cyanamid $C_7H_6N_4 = C_6H_5\cdot N:N\cdot NH\cdot CN$ bezw. desmotrope Formen *(S. 691)*. *B.* Aus Cyanamid und Benzoldiazoniumchlorid in alkal. Lösung (v. WALTHER, GRIESHAMMER, *J. pr.* [2] **92**, 254). — Zersetzt sich bei 70°.

1(oder 3) - Phenyl - 3(oder 1) - [carbaminyl - guanyl] - triazen - (1), N′-Benzoldiazo-guanidin-N-carbonsäureamid, Benzoldiazo-dicyandiamidin $C_8H_{10}ON_6 = C_6H_5\cdot N:N\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus Dicyandiamidin und Benzol-

diazoniumchlorid in alkal. Lösung (v. WALTHER, GRIESHAMMER, *J. pr.* [2] **92**, 252). — Gelbe Nadeln (aus Pyridin + Alkohol). Zersetzt sich bei 176—177°. Löslich in Pyridin, sehr schwer löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol. Löst sich in überschüssigen Säuren, schwerer löslich in Alkalien. — Liefert bei der Einw. von alkoh. Salzsäure salzsaures Dicyandiamidin. — Hydrochlorid. Gelbe Prismen. Zersetzt sich bei ca. 92°. Wird von Wasser teilweise gespalten. — Pikrat $C_8H_{10}ON_6 + C_6H_3O_7N_3$. Nadeln. Zersetzt sich langsam von 70° an. Wird beim Umkrystallisieren aus Alkohol teilweise zersetzt.

1(oder 3)-Phenyl-3(oder 1)-cyanguanyl-triazen-(1), N'-Benzoldiazo-guanidin-N-carbonsäurenitril, Benzoldiazo-dicyandiamid $C_8H_8N_6 = C_6H_5\cdot N:N\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot CN$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus Benzoldiazoniumchlorid und Dicyandiamid in alkal. Lösung (v. WALTHER, GRIESHAMMER, *J. pr.* [2] **92**, 218). — Prismen (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 123° unter Verpuffung. Löslich in warmem Alkohol und Eisessig, schwer löslich in Benzol und Ligroin, unlöslich in absol. Äther und Wasser. Sehr leicht löslich in Alkalien, Ammoniak und Pyridin. — Verpufft bei der Einw. von konz. Schwefelsäure. Zerfällt beim Kochen mit Wasser unter Bildung von Dicyandiamid; beim Kochen mit verd. Schwefelsäure entsteht daneben Phenol in geringer Menge. Liefert, in Alkohol suspendiert, beim Eindampfen mit 15%iger Salzsäure das Hydrochlorid des Phenylguanyl-harnstoffs (Ergw. Bd. XI/XII, S. 236) (v. W., G., *J. pr.* [2] **92**, 249). Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Suspension in Äther und Eintragen des Reaktionsprodukts in wenig warmes Wasser erhält man N-Phenyl-N'-cyan-guanidin (Ergw. Bd. XI/XII, S. 236) (v. W., G., *J. pr.* [2] **92**, 250). Das Natriumsalz gibt beim Erwärmen mit Methyljodid in Alkohol oder beim Schütteln mit Dimethylsulfat in wäßriger alkalischer Lösung 3-Methyl-3-phenyl-1-cyanguanyl-triazen-(1) (v. W., G., *J. pr.* [2] **92**, 222). — Ammoniumsalz. Prismen (aus Alkohol) (v. W., G., *J. pr.* [2] **92**, 222). — $NaC_8H_7N_6$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Ziemlich beständig beim Erhitzen. — Silbersalz. Gelbes Pulver. Verpufft beim Erhitzen. — Bleisalz. Gelb. — Ferrosalz. Rostbraun, wird an der Luft gelbbraun. — Ferrisalz. Gelb. — Kobaltsalz. Blaurot.

1(oder 3)-Phenyl-triazen-(1)-thiocarbonsäure-(3 oder 1)-amid, Benzoldiazothioharnstoff $C_7H_8N_4S = C_6H_5\cdot N:N\cdot NH\cdot CS\cdot NH_2$ bezw. desmotrope Formen (*S. 692*). Zersetzt sich bei langsamem Erhitzen bei 104° (v. WALTHER, GRIESHAMMER, *J. pr.* [2] **92**, 255).

3-Methyl-3-phenyl-1-cyanguanyl-triazen-(1) $C_9H_{10}N_6 = C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot N:N\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot CN$. *B.* Aus dem Natriumsalz des Benzoldiazo-dicyandiamids (s. o.) beim Erwärmen mit Methyljodid in Alkohol oder beim Schütteln mit Dimethylsulfat in wäßriger alkalischer Lösung (v. WALTHER, GRIESHAMMER, *J. pr.* [2] **92**, 222). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 167—168°. Löslich in warmem Alkohol und Benzol, schwer löslich in Wasser, Eisessig und Natronlauge.

4.4'-Dichlor-diazoaminobenzol $C_{12}H_9N_3Cl_2 = C_6H_4Cl\cdot N:N\cdot NH\cdot C_6H_4Cl$ (*S. 693*). Liefert beim Erwärmen mit 4-Chlor-anilin und salzsaurem 4-Chlor-anilin auf 65° sehr geringe Mengen 4.4'-Dichlor-2-amino-azobenzol (NORMAN, *Soc.* **101**, 1916).

1(oder 3)-[4-Chlor-phenyl]-3(oder 1)-cyanguanyl-triazen-(1), N'-[4-Chlor-benzoldiazo]-guanidin-N-carbonsäurenitril, [4-Chlor-benzoldiazo]-dicyandiamid $C_8H_7N_6Cl = C_6H_4Cl\cdot N:N\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot CN$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 4-Chlorbenzoldiazoniumchlorid und Dicyandiamid in alkal. Lösung (v. WALTHER, GRIESHAMMER, *J. pr.* [2] **92**, 230). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). Zersetzt sich bei langsamem Erhitzen bei 140°, verpufft bei schnellem Erhitzen zwischen 150° und 160°. — Beim Kochen mit Wasser entsteht Dicyandiamid. Liefert beim Eindampfen mit alkoholischer oder alkoholisch-wäßriger Salzsäure [4-Chlor-phenylguanyl]-harnstoff (Ergw. Bd. XI/XII, S. 307) (v. W., G., *J. pr.* [2] **92**, 238). — Natriumsalz. Gelbe Nadeln (aus Alkohol).

3-Methyl-3-[4-chlor-phenyl]-1-cyanguanyl-triazen-(1) $C_9H_9N_6Cl = C_6H_4Cl\cdot N(CH_3)\cdot N:N\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot CN$. *B.* Durch Einw. von Dimethylsulfat auf das Natriumsalz des [4-Chlor-benzoldiazo]-dicyandiamids in alkal. Lösung (v. WALTHER, GRIESHAMMER, *J. pr.* [2] **92**, 231). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich zwischen 160° und 170°. Leicht löslich in heißem Alkohol, löslich in Benzol, sehr schwer löslich in Äther, unlöslich in Wasser.

2-Brom-phenyltriazen $C_6H_6N_3Br = C_6H_4Br\cdot N_3H_2$. *B.* Durch Reduktion von 2-Brom-1-azido-benzol mit Zinnchlorür in wenig Wasser enthaltender ätherischer Salzsäure (DIMROTH, PFISTER, *B.* **43**, 2760). — Krystalle. Verpufft beim Aufstreichen auf Ton.

3-Brom-phenyltriazen $C_6H_6N_3Br = C_6H_4Br\cdot N_3H_2$. *B.* Durch Reduktion von 3-Brom-1-azido-benzol mit Zinnchlorür in wenig Wasser enthaltender ätherischer Salzsäure (DIMROTH, PFISTER, *B.* **43**, 2760). — Krystalle. Verpufft bei gelinder Erwärmung. — Zersetzt sich bei der Einw. von Alkohol oder Säure.

4-Brom-phenyltriazen $C_6H_6N_3Br = C_6H_4Br \cdot N_3H_2$. *B.* Durch Reduktion von 4-Brom-1-azido-benzol mit Zinnchlorür und wenig Wasser enthaltender ätherischer Salzsäure; Reinigung über die Cuproverbindung (DIMROTH, PFISTER, *B.* **43**, 2761). — Blättchen (aus Gasolin). Schmilzt bei 36,5° unter Zerfall in 4-Brom-anilin und Stickstoff. Geht bei kurzem Aufbewahren bei Zimmertemperatur in eine bei 39° schmelzende Verbindung über, die beim Umkrystallisieren aus Äther + Petroläther wieder bei 36,5° schmelzendes 4-Brom-phenyltriazen liefert. — Wird durch Wasser, verdünnte Essigsäure und Mineralsäuren unter Stickstoff-Entwicklung gespalten. Gibt mit Benzaldehyd in Äther bei —15° N-Benzal-4-brom-anilin. — Cuprosalz $CuC_6H_5N_3Br$. Krystalle (aus Epichlorhydrin). Verpufft über der Flamme sowie beim Betupfen mit rauchender Salpetersäure.

4.4′-Dibrom-diazoaminobenzol $C_{12}H_9N_3Br_2 = C_6H_4Br \cdot N:N \cdot NH \cdot C_6H_4Br$ *(S. 695)*. Liefert beim Erwärmen mit 4-Brom-anilin und salzsaurem 4-Brom-anilin auf 65° sehr geringe Mengen 4.4′-Dibrom-2-amino-azobenzol (NORMAN, *Soc.* **101**, 1915).

1(oder 3)-[4-Brom-phenyl]-3(oder 1)-cyanguanyl-triazen-(1), N′-[4-Brom-benzoldiazo]-guanidin-N-carbonsäurenitril, [4-Brom-benzoldiazo]-dicyandiamid $C_8H_7N_6Br = C_6H_4Br \cdot N:N \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot CN$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 4-Brom-benzoldiazoniumchlorid und Dicyandiamid in alkal. Lösung (v. WALTHER, GRIESHAMMER, *J. pr.* [2] **92**, 234). — Krystalle (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 160°. Unlöslich in Wasser, Äther und Benzol, schwer löslich in Alkohol. — Gibt ein in Pyridin leicht lösliches gelbliches Pyridinsalz.

3-Methyl-3-[4-brom-phenyl]-1-cyanguanyl-triazen-(1) $C_9H_9N_6Br = C_6H_4Br \cdot N(CH_3) \cdot N:N \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot CN$. *B.* Durch Einw. von Dimethylsulfat auf das Natriumsalz des [4-Brom-benzoldiazo]-dicyandiamids in alkal. Lösung (v. WALTHER, GRIESHAMMER, *J. pr.* [2] **92**, 235). — Gelbe Nadeln. Zersetzt sich bei 185°. Leicht löslich in heißem Alkohol, löslich in Benzol, unlöslich in Äther und Wasser.

2.4.2′.4′-Tetrabrom-diazoaminobenzol $C_{12}H_7N_3Br_4$, s. nebenstehende Formel *(S. 695)*. *B.* Aus 2.4-Dibrom-anilin bei der Behandlung mit Natriumnitrit in alkoholischer schwefelsaurer oder salzsaurer Lösung oder mit Amylnitrit in Alkohol (MONTAGNE, VAN CHARANTE, *R.* **31**, 325). — Gelbe Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 168° (Zers.). — Zersetzt sich beim Erhitzen in saurer alkoholischer Lösung unter Bildung von 1.3-Dibrom-benzol.

Br · ⬡(Br) · N:N·NH · ⬡(Br) · Br

4-Nitro-diazoaminobenzol $C_{12}H_{10}O_2N_4 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N_3H \cdot C_6H_5$ *(S. 699)*. Absorptionsspektrum des Natriumsalzes in alkoh. Lösung: HANTZSCH, HEIN, *B.* **52**, 502.

3.4′-Dinitro-diazoaminobenzol $C_{12}H_9O_4N_5$, s. nebenstehende Formel *(S. 699)*. F: 231—232° (SMITH, WATTS, *Soc.* **97**, 567). Absorptionsspektrum einer alkoh. Lösung: SM., W.

O_2N · ⬡ · N_3H · ⬡(NO_2)

4.4′-Dinitro-diazoaminobenzol $C_{12}H_9O_4N_5 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ *(S. 700)*. *B.* {Beim Schütteln ... 4-Nitro-anilin in Essigester mit überschüssigem Amylnitrit (PAWLEWSKI, *B.* **27**, 1565}; vgl. HANTZSCH, HEIN, *B.* **52**, 497). Durch Einw. von Natriumhypochlorit auf 4-Nitro-benzoldiazoniumchlorid in sodaalkalischer Lösung (FORSTER, *Soc.* **107**, 265). — Bei sehr schnellem Abkühlen einer siedend gesättigten wäßrigen Lösung erhält man die aci-Form (s. u.) (H., H.).

aci-Form $C_{12}H_9O_4N_5 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot N:C_6H_4:NO_2H$. *B.* Aus dem Natriumsalz (s. u.) beim Behandeln mit kaltem Wasser oder beim Ansäuern einer übersättigten wäßrigen Lösung (HANTZSCH, HEIN, *B.* **52**, 498, 499). Bei sehr schnellem Abkühlen einer siedend gesättigten Lösung von echtem 4.4′-Dinitro-diazoaminobenzol (H., H.). — Grünschimmernde Flocken. — Geht beim Aufbewahren, rascher bei langsamem Erhitzen, sofort bei der Einw. von Alkohol in echtes 4.4′-Dinitro-diazoaminobenzol über. — Die Alkalisalze werden beim Kochen in alkal. Lösung nicht verändert. — $NaC_{12}H_8O_4N_5$. Metallisch schimmernde Blättchen (H., H.; vgl. BAMBERGER, *B.* **27**, 1952). Absorptionsspektrum in einer alkoh. Natriumäthylat-Lösung: H., H., *B.* **52**, 502. Wird durch kaltes Wasser hydrolysiert (H., H.).

4′-Nitro-N-methyl-diazoaminobenzol, [4-Nitro-benzoldiazo]-methylanilid $C_{13}H_{12}O_2N_4 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5$ *(S. 701)*. Liefert beim Behandeln mit Natriumhydrosulfid Methylanilin und andere Produkte (WITT, KOPETSCHNI, *B.* **45**, 1142). Geht beim Erwärmen mit Methylanilin und Essigsäure in 4′-Nitro-4-methylamino-azobenzol über.

4.3′-Dinitro-N-äthyl-diazoaminobenzol $C_{14}H_{13}O_4N_5$, s. nebenstehende Formel *(S. 701)*. F: 178,5—178,8° (korr.) (SMITH, WATTS, *Soc.* **97**, 568, 570). Thermische Analyse des Systems mit 3.4′-Dinitro-N-äthyl-diazoaminobenzol: SM., W. Absorptionsspektrum einer alkoh. Lösung: SM., W.

O_2N · ⬡ · $N(C_2H_5) \cdot N:N$ · ⬡(NO_2)

3.4'-Dinitro-N-äthyl-diazoaminobenzol $C_{14}H_{13}O_4N_5$, s. nebenstehende Formel *(S. 702)*. F: 193,2—193,4° (korr.) (SMITH, WATTS, *Soc.* **97**, 568, 570). Thermische Analyse des Systems mit 4.3'-Dinitro-N-äthyl-diazoaminobenzol (Eutektikum bei ca. 156° und ca. 50%): SM., W. Absorptionsspektrum einer alkoh. Lösung: SM., W.

$O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot N(C_2H_5)\cdot C_6H_4\cdot NO_2$

2. Triazene $C_7H_9N_3$.

1. ***o-Tolyltriazen*** $C_7H_9N_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N_3H_2$.

1(oder 3)-o-Tolyl-3(oder 1)-cyanguanyl-triazen-(1), N'-o-Toluoldiazo-guanidin-N-carbonsäurenitril, o-Toluoldiazo-dicyandiamid $C_9H_{10}N_6 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot CN$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus o-Toluoldiazoniumchlorid und Dicyandiamid in alkal. Lösung (v. WALTHER, GRIESHAMMER, *J. pr.* [2] **92**, 228). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 114°. Schwer löslich in Benzol, löslich in Wasser. — Liefert beim Eindampfen mit alkoholisch-wäßriger Salzsäure [o-Tolyl-guanyl]-harnstoff (Ergw. Bd. XI/XII, S. 382) (v. W., G., *J. pr.* [2] **92**, 242). — Natriumsalz. Gelbe Nadeln. Leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in Benzol und Ligroin.

3-Methyl-3-o-tolyl-1-cyanguanyl-triazen-(1) $C_{10}H_{12}N_6 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)\cdot N:N\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot CN$. *B.* Durch Einw. von Dimethylsulfat auf das Natriumsalz des o-Toluol-diazo-dicyandiamids in alkal. Lösung (v. WALTHER, GRIESHAMMER, *J. pr.* [2] **92**, 229). — Gelbliche Blättchen (aus Benzol). Zersetzt sich bei 152°. Löslich in heißem Alkohol und Benzol, schwer löslich in Äther, unlöslich in Wasser und Petroläther.

2. ***m-Tolyltriazen*** $C_7H_9N_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N_3H_2$.

1.3-Di-m-tolyl-triazen-(1), 3.3'-Dimethyl-diazoaminobenzol, m.m'-Diazoamino-toluol $C_{14}H_{15}N_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ *(S. 705)*. *B.* Aus N-Nitroso-N-m-tolyl-harnstoff und m-Toluidin in alkoh. Lösung (HAAGER, *M.* **32**, 1099).

1(oder 3)-m-Tolyl-3(oder 1)-cyanguanyl-triazen-(1), N'-m-Toluoldiazo-guanidin-N-carbonsäurenitril, m-Toluoldiazo-dicyandiamid $C_9H_{10}N_6 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot CN$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus m-Toluoldiazoniumchlorid und Dicyandiamid in alkal. Lösung (v. WALTHER, GRIESHAMMER, *J. pr.* [2] **92**, 229). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 115°. Löslich in heißem Alkohol, sehr schwer löslich in Benzol, unlöslich in Wasser. — Liefert beim Eindampfen mit alkoholisch-wäßriger Salzsäure [m-Tolyl-guanyl]-harnstoff (Ergw. Bd. XI/XII, S. 401) (v. W., G., *J. pr.* [2] **92**, 242).

3-Methyl-3-m-tolyl-1-cyanguanyl-triazen-(1) $C_{10}H_{12}N_6 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)\cdot N:N\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot CN$. *B.* Durch Einw. von Dimethylsulfat auf das Natriumsalz des m-Toluol-diazo-dicyandiamids in alkal. Lösung (v. WALTHER, GRIESHAMMER, *J. pr.* [2] **92**, 230). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). Sintert von 130° an, zersetzt sich von 148° an. Leicht löslich in Alkohol, sehr schwer in Wasser.

3. ***p-Tolyltriazen*** $C_7H_9N_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N_3H_2$.

3.3-Dimethyl-1-p-tolyl-triazen-(1), p-Toluoldiazodimethylamid $C_9H_{13}N_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot N(CH_3)_2$ *(S. 705)*. Gelbe Krystalle. F: 51° (HANTZSCH, LIFSCHITZ, *B.* **45**, 3025 Anm. 1). Absorptionsspektrum einer alkoh. Lösung: H., L., *B.* **45**, 3024.

1(oder 3)-Phenyl-3(oder 1)-p-tolyl-triazen-(1), 4-Methyl-diazoaminobenzol $C_{13}H_{13}N_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N_3H\cdot C_6H_5$ *(S. 705)*. *B.* Aus N-Nitroso-N-phenyl-harnstoff und p-Toluidin in Methanol (HAAGER, *M.* **32**, 1096). Aus N-Nitroso-N-p-tolyl-harnstoff und Anilin in Alkohol (H., *M.* **32**, 1098). — F: 85°.

4'-Nitro-4-methyl-diazoaminobenzol $C_{13}H_{12}O_2N_4 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N_3H\cdot C_6H_4\cdot NO_2$ *(S. 707)*. *B.* Aus [4-Nitro-benzoldiazo]-[β-acetyl-hydrazid] (S. 417) und p-Toluoldiazonium-chlorid in ätzalkalischer Lösung (DIMROTH, DE MONTMOLLIN, *B.* **43**, 2912).

1.3-Di-p-tolyl-triazen-(1), 4.4'-Dimethyl-diazoaminobenzol, p.p'-Diazoamino-toluol $C_{14}H_{15}N_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ *(S. 709)*. *B.* Bei der Einw. von Eisen auf p-Toluidin-nitrat in siedender wäßriger Lösung (VAUBEL, *Ch. Z.* **37**, 638). — Liefert beim Erhitzen mit je 1 Mol p-Toluidinhydrochlorid und β-Naphthylamin in p-Toluidin auf 50° 1-p-Toluolazo-naphthylamin-(2) (NORMAN, *Soc.* **115**, 679).

1(oder 3)-p-Tolyl-3(oder 1)-cyanguanyl-triazen-(1), N'-p-Toluoldiazo-guanidin-N-carbonsäurenitril, p-Toluoldiazo-dicyandiamid $C_9H_{10}N_6 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot CN$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus p-Toluoldiazoniumchlorid und Dicyandiamid in alkal. Lösung (v. WALTHER, GRIESHAMMER, *J. pr.* [2] **92**, 224). — Gelbe Rhomben

(aus Alkohol). Beginnt bei 133° sich zu zersetzen. Sehr schwer löslich in Benzol. — Liefert beim Eindampfen mit wäßrig-alkoholischer Salzsäure [p-Tolyl-guanyl]-harnstoff (Ergw. Bd. XI/XII, S. 425) (v. W., G., *J. pr.* [2] **92**, 241). Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine äther. Suspension von p-Toluoldiazo-dicyandiamid und Zersetzen des Reaktionsprodukts mit Wasser erhält man N-p-Tolyl-N'-cyan-guanidin (Ergw. Bd. XI/XII, S. 426) (v. W., G., *J. pr.* [2] **92**, 251). Wird beim Erwärmen mit Benzaldehyd unter Bildung von Dicyandiamid zersetzt (v. W., G., *J. pr.* [2] **92**, 227). Liefert beim Erwärmen mit p-Toluidin und wenig Anilinhydrochlorid auf 60° 6-Amino-3.4'-dimethyl-azobenzol (S. 323) (v. W., G., *J. pr.* [2] **92**, 228). — Natriumsalz. Gelbe Nadeln (aus absol. Alkohol).

3-Methyl-3-p-tolyl-1-cyanguanyl-triazen-(1) $C_{10}H_{12}N_6 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot N:N \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot CN$. *B.* Aus p-Toluoldiazo-dicyandiamid und Dimethylsulfat in Natronlauge (v. WALTHER, GRIESHAMMER, *J. pr.* [2] **92**, 225). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol oder 90%iger Essigsäure). Zersetzt sich bei 155—158°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Benzol. — Gibt beim Erhitzen mit 3%iger Schwefelsäure Dicyandiamid und Methyl-p-toluidin; daneben entstehen geringe Mengen p-Kresol.

2.2'-Dibrom-4.4'-dimethyl-diazoaminobenzol $C_{14}H_{13}N_3Br_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3-Brom-4-amino-toluol durch Einw. von Natriumnitrit in salzsaurer Lösung in Gegenwart von Natriumacetat (NORMAN, *Soc.* **101**, 1916). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 111°.

$CH_3 \cdot C_6H_3Br \cdot N:N \cdot NH \cdot C_6H_3Br \cdot CH_3$ (Br jeweils in o-Stellung zur Stickstoffgruppe)

4. ***Benzyltriazen*** $C_7H_9N_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N_3H_2$.

3-Phenyl-3-benzyl-1-cyanguanyl-triazen-(1) $C_{15}H_{14}N_6 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(C_6H_5) \cdot N:N \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot CN$. *B.* Durch Erwärmen des Natriumsalzes des Benzoldiazo-dicyandiamids mit Benzylchlorid in Alkohol oder Pyridin (v. WALTHER, GRIESHAMMER, *J. pr.* [2] **92**, 223). — Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 165—166°.

3-[4-Chlor-phenyl]-3-benzyl-1-cyanguanyl-triazen-(1) $C_{15}H_{13}N_6Cl = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(C_6H_4Cl) \cdot N:N \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot CN$. *B.* Durch Kochen des Natriumsalzes des [4-Chlor-benzoldiazo]-dicyandiamids mit Benzylchlorid in Alkohol (v. WALTHER, GRIESHAMMER, *J. pr.* [2] **92**, 231). — Nadeln. Zersetzt sich bei 170—175°.

3-[4-Brom-phenyl]-3-benzyl-1-cyanguanyl-triazen-(1) $C_{15}H_{13}N_6Br = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(C_6H_4Br) \cdot N:N \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot CN$. *B.* Durch Kochen des Natriumsalzes des [4-Brom-benzoldiazo]-dicyandiamids mit Benzylchlorid in Alkohol (v. WALTHER, GRIESHAMMER, *J. pr.* [2] **92**, 235). — Nadeln. Zersetzt sich bei 186°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Benzol, löslich in heißem Alkohol.

3-o-Tolyl-3-benzyl-1-cyanguanyl-triazen-(1) $C_{16}H_{16}N_6 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot N:N \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot CN$. *B.* Durch Kochen des Natriumsalzes des o-Toluoldiazo-dicyandiamids mit Benzylchlorid in Alkohol (v. WALTHER, GRIESHAMMER, *J. pr.* [2] **92**, 229). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 160°.

3-m-Tolyl-3-benzyl-1-cyanguanyl-triazen-(1) $C_{16}H_{16}N_6 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot N:N \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot CN$. *B.* Durch Kochen des Natriumsalzes des m-Toluoldiazo-dicyandiamids mit Benzylchlorid in Alkohol (v. WALTHER, GRIESHAMMER, *J. pr.* [2] **92**, 230). — Fast farblose Krystalle (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 153°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Benzol.

3-p-Tolyl-3-benzyl-1-cyanguanyl-triazen-(1) $C_{16}H_{16}N_6 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot N:N \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot CN$. *B.* Durch Kochen des Natriumsalzes des p-Toluoldiazo-dicyandiamids mit Benzylchlorid in Alkohol (v. WALTHER, GRIESHAMMER, *J. pr.* [2] **92**, 227). — Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 163°. Unlöslich in Wasser, löslich in heißem Alkohol.

3-Phenyl-3-[4-nitro-benzyl]-1-cyanguanyl-triazen-(1) $C_{15}H_{13}O_2N_7 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N(C_6H_5) \cdot N:N \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot CN$. *B.* Durch Erhitzen des Natriumsalzes des Benzoldiazo-dicyandiamids mit 4-Nitro-benzylchlorid in Alkohol (v. WALTHER, GRIESHAMMER, *J. pr.* [2] **92**, 223). — Nadeln (aus Essigester). Zersetzt sich bei 162°. Löslich in Alkohol und Chloroform, schwer löslich in Benzol, sehr schwer in Wasser.

3-p-Tolyl-3-[4-nitro-benzyl]-1-cyanguanyl-triazen-(1) $C_{16}H_{15}O_2N_7 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot N:N \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot CN$. *B.* Durch Erhitzen des Natriumsalzes des p-Toluoldiazo-dicyandiamids mit 4-Nitro-benzylchlorid in Alkohol (v. WALTHER, GRIESHAMMER, *J. pr.* [2] **92**, 227). — Gelbliche Nadeln. Zersetzt sich bei 158°. Schwer löslich in Benzol, Alkohol und Essigester.

2. Mono-triazene $C_nH_{2n-11}N_3$.

β-Naphthyltriazen $C_{10}H_9N_3 = C_{10}H_7 \cdot N_3H_2$.

1(oder 3)-[2-Chlor-phenyl]-3(oder 1)-β-naphthyl-triazen-(1), 2-[2-Chlor-benzol-diazoamino]-naphthalin $C_{16}H_{12}N_3Cl = C_{10}H_7 \cdot N_3H \cdot C_6H_4Cl$. *B.* Aus β-Naphthalindiazoniumchlorid und 2-Chlor-anilin (NORMAN, *Soc.* **115**, 675). — Bräunliche Nadeln (aus Toluol). F: 100°. — Gibt beim Erhitzen mit 2-Chlor-anilin und dessen Hydrochlorid [2-Chlor-benzol]-⟨1azo1⟩-naphthylamin-(2). Beim Erhitzen mit β-Naphthol entstehen Naphthalin-⟨2azo1⟩-naphthol-(2) und 2-Chlor-anilin.

1(oder 3)-[4-Chlor-phenyl]-3(oder 1)-β-naphthyl-triazen-(1), 2-[4-Chlor-benzol-diazoamino]-naphthalin $C_{16}H_{12}N_3Cl = C_{10}H_7 \cdot N_3H \cdot C_6H_4Cl$. *B.* Aus β-Naphthalindiazoniumchlorid und salzsaurem 4-Chlor-anilin in wäßr. Lösung in Gegenwart von Natriumacetat (NORMAN, *Soc.* **101**, 1917). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 156°. — Liefert beim Erhitzen mit β-Naphthol auf 100—110° Naphthalin-⟨2azo1⟩-naphthol-(2) und 4-Chlor-anilin.

1(oder 3)-[4-Brom-phenyl]-3(oder 1)-β-naphthyl-triazen-(1), 2-[4-Brom-benzol-diazoamino]-naphthalin $C_{16}H_{12}N_3Br = C_{10}H_7 \cdot N_3H \cdot C_6H_4Br$ *(S. 716)*. Liefert beim Erhitzen mit β-Naphthol auf 100—110° Naphthalin-⟨2azo1⟩-naphthol-(2) und 4-Brom-anilin (NORMAN, *Soc.* **101**, 1923).

1(oder 3)-[4-Brom-2-methyl-phenyl]-3(oder 1)-β-naphthyl-triazen-(1), 2-[4-Brom-2-methyl-benzoldiazoamino]-naphthalin $C_{17}H_{14}N_3Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus β-Naphthalindiazoniumchlorid und 5-Brom-2-amino-toluol (NORMAN, *Soc.* **115**, 677). — Rote Nadeln (aus Toluol). F: 113°. — Gibt beim Erhitzen mit 5-Brom-2-amino-toluol und dessen salzsaurem Salz auf 65° [5-Brom-toluol]-⟨2azo1⟩-naphthylamin-(2). Beim Erhitzen mit β-Naphthol erhält man [5-Brom-toluol]-⟨2azo1⟩-naphthol-(2).

[Formel: $C_{10}H_7 \cdot N_3H \cdot C_6H_3(CH_3)Br$]

1(oder 3)-m-Tolyl-3(oder 1)-β-naphthyl-triazen-(1), 2-m-Toluoldiazoamino-naphthalin $C_{17}H_{15}N_3 = C_{10}H_7 \cdot N_3H \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* In sehr geringer Menge aus β-Naphthalindiazoniumchlorid und m-Toluidin (NORMAN, *Soc.* **101**, 1922). — Gelbe Tafeln (aus Petroläther). F: 183° (Zers.).

1(oder 3)-p-Tolyl-3(oder 1)-β-naphthyl-triazen-(1), 2-p-Toluoldiazoamino-naphthalin $C_{17}H_{15}N_3 = C_{10}H_7 \cdot N_3H \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ *(S. 717)*. Beim Erhitzen mit β-Naphthol auf 100° bis 110° erhält man 1-p-Toluolazo-naphthol-(2) und β-Naphthylamin (NORMAN, *Soc.* **101**, 1923). Gibt beim Erhitzen mit p-Toluidin und dessen Hydrochlorid auf 60° 1-p-Toluolazo-naphthylamin-(2) (N., *Soc.* **101**, 1919).

1(oder 3)-[2-Brom-4-methyl-phenyl]-3(oder 1)-β-naphthyl-triazen-(1), 2-[2-Brom-4-methyl-benzoldiazoamino]-naphthalin $C_{17}H_{14}N_3Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus β-Naphthalindiazoniumchlorid und 3-Brom-4-amino-toluol (NORMAN, *Soc.* **115**, 676). — Bräunliche Prismen (aus Alkohol). F: 104°. — Liefert beim Erwärmen mit 3-Brom-4-amino-toluol und dessen Hydrochlorid auf 60° [3-Brom-toluol]-⟨4azo1⟩-naphthylamin-(2). Beim Erhitzen mit β-Naphthol entstehen [3-Brom-toluol]-⟨4azo1⟩-naphthol-(2) und 3-Brom-4-amino-toluol.

[Formel: $C_{10}H_7 \cdot N_3H \cdot C_6H_3(Br) \cdot CH_3$]

1(oder 3)-[2.5-Dimethyl-phenyl]-3(oder 1)-β-naphthyl-triazen-(1), 2-[2.5-Dimethyl-benzoldiazoamino]-naphthalin $C_{18}H_{17}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus β-Naphthalindiazoniumchlorid und p-Xylidin (NORMAN, *Soc.* **115**, 677). — Braunrote Krystalle (aus Benzol). F: ca. 120°. — Gibt beim Erhitzen mit β-Naphthol 1-β-Naphthalinazo-naphthol-(2) und p-Xylidin. Beim Erhitzen mit p-Xylidin und dessen salzsaurem Salz entsteht eine gelbe Verbindung vom Schmelzpunkt 124°.

[Formel: $C_{10}H_7 \cdot N_3H \cdot C_6H_3(CH_3)_2$]

B. Triazenoderivate der Oxy-Verbindungen.

5-Nitro-2-methoxy-diazoaminobenzol $C_{13}H_{12}O_3N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem 4-Nitro-2-amino-anisol und Anilin in Gegenwart von Natriumacetat (NOELTING, STEIMLE, *Bl.* [4] **17**, 398). — Orangegelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 123°. Leicht löslich in siedendem Alkohol. — Bildet rotbraune Alkalisalze, die durch Wasser hydrolysiert werden.

[Formel: $C_6H_5 \cdot N_3H \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot NO_2$]

5.5'-Dinitro-2.2'-dimethoxy-diazoaminobenzol $C_{14}H_{13}O_6N_5$, s. nebenstehende Formel (*S. 719*). *B.* Durch Einw. von Natriumnitrit auf 4-Nitro-2-amino-anisol in konz. Essigsäure (NOELTING, STEIMLE, *Bl.* [4] **17**, 397). — Gelbe Prismen (aus Alkohol + Chloroform). F: 205° (Zers.). Sehr schwer löslich in Alkohol, leichter in Chloroform, leicht in Nitrobenzol. — Bildet rotbraune Alkalisalze, die durch Wasser hydrolysiert werden.

O·CH3 O·CH3 / ·N:N·NH· / NO2 NO2

4.4'-Bis-methylmercapto-diazoaminobenzol $C_{14}H_{15}N_3S_2 = CH_3\cdot S\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot S\cdot CH_3$. Bräunliche Nadeln (aus Benzin). F: 99° (ZINCKE, JOERG, *B.* **43**, 3447).

C. Triazenoderivate der Oxo-Verbindungen.

1(oder 3)-[4-Formyl-phenyl]-triazen-(1)-carbonsäure-(3 oder 1)-nitril, 1(oder 3)-[4-Formyl-phenyl]-3(oder 1)-cyan-triazen-(1) $C_8H_6ON_4 = NC\cdot N_3H\cdot C_6H_4\cdot CHO$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht aus 4-Azido-benzaldehyd und Kaliumcyanid in siedender wäßrig-alkoholischer Lösung (FORSTER, JUDD, *Soc.* **97**, 259). — $KC_8H_5ON_4$. Gelbliche Prismen (aus Alkohol). Zersetzt sich bei höheren Temperaturen unter Gasentwicklung. Leicht löslich in Wasser mit gelber Farbe. Die wäßr. Lösung wird durch Salzsäure entfärbt, bei Zusatz von Alkali erscheint die gelbe Farbe wieder.

D. Triazenoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen.

4-Oxy-3-chloracetyl-diazoaminobenzol $C_{14}H_{12}O_2N_3Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus ω-Chlor-5-amino-2-oxy-acetophenon und Benzoldiazoniumchlorid in Gegenwart von Natriumacetat (KUNCKELL, *Ber. Dtsch. pharm. Ges.* **23**, 486; *C.* **1913** II, 2125). — Goldgelbe Krystalle (aus Benzol). F: 127°. Leicht löslich in Alkohol und siedendem Benzol, fast unlöslich in Äther.

CO·CH2Cl / C6H5·N3H· ·OH

E. Triazenoderivate der Carbonsäuren.

1(oder 3)-[2-Carboxy-phenyl]-3(oder 1)-cyanguanyl-triazen-(1), 2-[Cyanguanyl-triazeno]-benzoesäure, [2-Carboxy-benzoldiazo]-dicyandiamid $C_9H_8O_2N_6 = NC\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus diazotierter Anthranilsäure und Dicyandiamid in alkal. Lösung (v. WALTHER, GRIESHAMMER, *J. pr.* [2] **92**, 235). — Gelbe Krystalle (aus Methanol). Zersetzt sich bei ca. 98°. Leicht löslich in heißem Alkohol, sehr schwer in Benzol, Äther und Chloroform, unlöslich in Wasser. — Liefert beim Kochen mit Wasser Dicyandiamid und Salicylsäure. — $Na_2C_9H_6O_2N_6 + NaC_9H_7O_2N_6$. Krystalle (aus Methanol + Benzol). Schwer löslich in absol. Alkohol und Benzol, leicht in Methanol, sehr leicht in Wasser. — $Ag_2C_9H_6O_2N_6 + AgC_9H_7O_2N_6$. Gelber gallertartiger Niederschlag. Verpufft beim Erhitzen.

4-Triazeno-benzoesäureäthylester, 4-Carbäthoxy-phenyltriazen $C_9H_{11}O_2N_3 = H_2N_3\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4-Azido-benzoesäureäthylester durch Reduktion mit Zinnchlorür-Lösung in Äther (DIMROTH, PFISTER, *B.* **43**, 2763). — Körnchen oder Nadeln (aus Äther + Gasolin). F: 68° (Zers.). — Zerfällt beim Aufbewahren bei Kellertemperatur langsam unter Bildung von 4-Amino-benzoesäureäthylester, bei höherer Temperatur erfolgt die Zersetzung explosionsartig. Wird durch Alkohol und verd. Säuren zersetzt. Liefert in Äther mit Formaldehyd-Lösung eine krystallinische Verbindung, die sich bei 48° unter Bildung von N.N'-Methylen-bis-[4-amino-benzoesäureäthylester] zersetzt. — $CuC_9H_{10}O_2N_3$. Goldgelbe Blättchen (aus Chloroform). Zersetzt sich bei ca. 130°. Verpufft über der Flamme. — Wird durch verd. Salzsäure langsam zersetzt.

1(oder 3)-[4-Carboxy-phenyl]-triazen-(1)-carbonsäure-(3 oder 1)-anilid, N'-[4-Carboxy-benzoldiazo]-N-phenyl-harnstoff $C_{14}H_{12}O_3N_4 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus dem Äthylester (s. u.) durch Einw. von verd. Natronlauge (DIMROTH, PFISTER, *B.* **43**, 2765). — Nadeln (aus Alkohol). F: 172°. Unlöslich in Wasser, Äther und Chloroform, schwer löslich in Alkohol, leicht in Aceton. — Wird durch äther. Salzsäure in 4-Amino-benzoesäure und Phenylisocyanat gespalten.

1(oder 3) - [4 - Carbäthoxy - phenyl] - triazen - (1) - carbonsäure - (3 oder 1) - anilid, N'-[4-Carbäthoxy-benzoldiazo]-N-phenyl-harnstoff $C_{16}H_{16}O_3N_4 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 4-Triazeno-benzoesäureäthylester und Phenylisocyanat in Äther (DIMROTH, PFISTER, *B.* **43**, 2764). — Blättchen (aus Alkohol). F: 135° (Zers.). Leicht löslich in Chloroform, Äther und heißem Alkohol, unlöslich in Wasser. — Wird durch äther. Salzsäure in 4-Amino-benzoesäureäthylester und Phenylisocyanat gespalten. Liefert mit ammoniakalischer Silberlösung ein citronengelbes Silbersalz.

F. Triazenoderivate der Sulfonsäuren.

4'-Nitro-N-p-toluolsulfonyl-diazoaminobenzol-sulfonsäure-(3) $C_{19}H_{16}O_7N_4S_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot N(SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3)\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$. *B.* Aus 4-Nitro-benzoldiazoniumchlorid und N-p-Toluolsulfonyl-anilin-sulfonsäure-(3) in wäßr. Lösung (AGFA, D. R. P. 229247; *C.* **1911** I, 180; *Frdl.* **10**, 786). — Gelbe Körnchen. Verpufft oberhalb 100°. Sehr schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther. — Einw. von Aminen und Phenolen: AGFA.

4-Methyl-diazoaminobenzol-sulfonsäure-(4') $C_{13}H_{13}O_3N_3S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N_3H\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$ *(S. 729)*. *B.* Das Natriumsalz entsteht aus [4-Sulfo-benzoldiazo]-[β-acetyl-hydrazid] (S. 419) und p-Toluoldiazoniumchlorid in Natronlauge (DIMROTH, DE MONTMOLLIN, *B.* **43**, 2913).

4-Methyl-N-butyl-diazoaminobenzol-sulfonsäure-(4'), Benzol-sulfonsäure-(1)-[diazo-(butyl-p-toluidid)]-(4) $C_{17}H_{21}O_3N_3S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N(CH_2\cdot CH_2\cdot C_2H_5)\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$. *B.* Aus diazotierter Sulfanilsäure und Butyl-p-toluidin in wäßrig-alkoholischer Lösung (REILLY, HICKINBOTTOM, *Soc.* **113**, 984). — Blaßrot. — Bei der Reduktion des Kaliumsalzes mit $Na_2S_2O_4$ in alkal. Lösung entsteht Butyl-p-toluidin. — $KC_{17}H_{20}O_3N_3S$. Blaßroter Niederschlag (aus Alkohol).

N-p-Toluolsulfonyl-diazoaminobenzol-sulfonsäure-(4), Benzoldiazo-p-toluolsulfonyl-sulfanilsäure $C_{19}H_{17}O_5N_3S_2 = C_6H_5\cdot N:N\cdot N(SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3)\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$. *B.* Aus Benzoldiazoniumchlorid und N-p-Toluolsulfonyl-sulfanilsäure in wäßr. Lösung (AGFA, D. R. P. 229247; *C.* **1911** I, 180; *Frdl.* **10**, 786). — Nädelchen. Verpufft oberhalb 100°. Sehr schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther. — Einw. von Aminen und Phenolen: AGFA.

G. Triazenoderivate der Amine.

1.3-Bis-[4-(äthyl-benzoyl-amino)-naphthyl-(1)]-triazen-(1), 4.4'-Bis-[äthyl-benzoyl-amino]-[1.1'-diazoaminonaphthalin] $C_{38}H_{33}O_2N_5 = C_6H_5\cdot CO\cdot N(C_2H_5)\cdot C_{10}H_6\cdot N:N\cdot NH\cdot C_{10}H_6\cdot N(C_2H_5)\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Behandeln der Salze des N-Äthyl-N-benzoyl-naphthylamin-(1)-diazoniumhydroxyds-(4) (S. 374) mit Ammoniak (MORGAN, COUZENS, *Soc.* **97**, 1696). — Braun. Zersetzt sich bei 108°. — Kuppelt mit β-Naphthol in alkal. Lösung erst nach der Einw. von kalter konzentrierter Salzsäure.

H. Triazenoderivate der Azo-Verbindungen.

4-o-Toluolazo-2-methyl-diazoaminobenzol-carbonsäure-(4')-äthylester $C_{23}H_{23}O_2N_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem o-Toluol-azo-o-toluidin und 4-Amino-benzoesäureäthylester in Gegenwart von Natriumacetat oder Natriumdicarbonat (ZINK, D. R. P. 262476; *C.* **1913** II, 554; *Frdl.* **11**, 1178). — Schwarzbraunes Pulver. Unlöslich in Wasser, löst sich in Alkohol, Äther und fetten Ölen mit gelbbrauner Farbe. — Wirkt anästhesierend.

$\cdot N:N\cdot$ … $\cdot N_3H\cdot$ … $\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (CH_3, CH_3)

3-p-Toluolsulfonyl-3-[3-sulfo-phenyl]-1-[4-benzolazo-naphthyl-(1)]-triazen-(1), 3-[(4-Benzolazo-naphthalin-1-diazo)-p-toluolsulfonyl-amino]-benzol-sulfonsäure-(1) $C_{29}H_{23}O_5N_5S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Einw. von N-p-Toluolsulfonyl-anilin-sulfonsäure-(3) auf diazotiertes 4-Benzolazo-naphthylamin-(1) (AGFA, D. R. P. 229247; *C.* **1911** I, 180; *Frdl.* **10**, 786). — Braune Körnchen. Sehr schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther.

$C_6H_5\cdot N:N\cdot$ … $\cdot N:N\cdot N(SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3)\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$

XVII. Hydroxytriazene, Oxytriazene.

(Azohydroxyamide.)

(N-Derivate von HN:N·NH·OH bezw. H_2N·N:N·OH.)

A. [Oxytriazeno]-derivate der Oxo-Verbindungen.

1-[ω-Oxy-triazeno]-anthrachinon, 1(oder 3)-[Anthrachinonyl-(1)]-3(oder 1)-oxy-triazen-(1), Anthrachinon-diazohydroxylamid-(1) $C_{14}H_9O_3N_3$ = $C_6H_4(CO)_2C_6H_3$·N:N·NH·OH oder $C_6H_4(CO)_2C_6H_3$·NH·N:N·OH *(S. 738)*. *B.* Aus Anthrachinon-diazonium-sulfat-(1) und salzsaurem Hydroxylamin in Wasser (GATTERMANN, EBERT, *B.* **49**, 2118). — Hellrote Nadeln. Rote Blätter mit 1 Mol Pyridin (aus Pyridin). Löst sich in Alkalien mit blauer Farbe. — Gibt in Pyridin mit Essigsäureanhydrid 1-Azido-anthrachinon.

B. [Oxytriazeno]-derivate der Amine.

1-Phenyl-3-[4-dimethylamino-phenyl]-3-oxy-triazen-(1), Benzoldiazo-[4-dimethylamino-phenylhydroxylamid], Phenylazohydroxy-[p-dimethyl-amino-anilid] $C_{14}H_{16}ON_4$ = C_6H_5·N:N·N(OH)·C_6H_4·$N(CH_3)_2$ *(S. 740)*. Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig Anilin, Phenylhydrazin und p-Amino-dimethylanilin (O. FISCHER, *J. pr.* [2] **92**, 70). — Pikrat $C_{14}H_{16}ON_4+C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Prismen.

1-[4-Brom-phenyl]-3-[4-dimethylamino-phenyl]-3-oxy-triazen-(1), [4-Brom-benzoldiazo]-[4-dimethylamino-phenylhydroxylamid] $C_{14}H_{15}ON_4Br$ = C_6H_4Br·N:N·N(OH)·C_6H_4·$N(CH_3)_2$. *B.* Aus salzsaurem 4-Nitroso-dimethylanilin und 4-Brom-phenyl-hydrazin in verd. Essigsäure unter Kühlung (O. FISCHER, *J. pr.* [2] **92**, 67). — Gelbe Prismen (aus Alkohol + Benzol). F: 128° (Zers.). Ziemlich leicht löslich in Alkohol, leicht in Benzol und Äther. — Zersetzt sich beim Kochen mit verd. Schwefelsäure langsam unter Stickstoff-Entwicklung und Bildung von Brombenzol und p-Amino-dimethylanilin.

1-Phenyl-3-[4-äthylamino-phenyl]-3-oxy-triazen-(1), Benzoldiazo-[4-äthyl-amino-phenylhydroxylamid] $C_{14}H_{16}ON_4$ = C_6H_5·N:N·N(OH)·C_6H_4·NH·C_2H_5. *B.* Aus salzsaurem p-Nitroso-N-äthyl-anilin (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 345) und essigsaurem Phenyl-hydrazin in wäßr. Lösung bei 0° (O. FISCHER, *J. pr.* [2] **92**, 63). — Gelbe Prismen (aus verd. Alkohol oder aus Benzol + Petroläther). Zersetzt sich bei 122—123°. Verpufft bei raschem Erhitzen. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Äther, schwer in Ligroin, sehr schwer in Wasser und Alkalien. — Wird von verd. Säuren zersetzt. Zersetzt sich bei der Einw. von kaltem Chloroform unter Bildung von salzsaurem p-Nitroso-N-äthyl-anilin; beim Erwärmen der Lösung in Chloroform erfolgt Zersetzung unter Stickstoff-Entwicklung.

3-[4-Dimethylamino-phenyl]-1-β-naphthyl-3-oxy-triazen-(1), β-Naphthalin-diazo-[4-dimethylamino-phenylhydroxylamid] $C_{18}H_{18}ON_4$ = $C_{10}H_7$·N:N·N(OH)·C_6H_4·$N(CH_3)_2$. *B.* Aus salzsaurem p-Nitroso-dimethylanilin und β-Naphthylhydrazin in essigsaurer Lösung bei 0° (O. FISCHER, *J. pr.* [2] **92**, 71). — Gelbe Nädelchen (aus Alkohol + Benzol). Verpufft bei raschem Erhitzen. Leicht löslich in Äther und Benzol, löslich in Alkohol. — Zerfällt beim Erwärmen mit verd. Schwefelsäure in Naphthalin, p-Amino-dimethylanilin, Stickstoff und andere Produkte.

3-[4-Amino-phenyl]-3-oxy-triazen-(1)-carbonsäure-(1)-amid $C_7H_9O_2N_5$ = H_2N·CO·N:N·N(OH)·C_6H_4·NH_2. *B.* Aus p-Nitroso-anilin (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 344) und Semicarbazid in verd. Essigsäure (O. FISCHER, *J. pr.* [2] **92**, 73). — Gelbe Nädelchen (aus

Eisessig). Zersetzt sich oberhalb 220°. Verpufft bei raschem Erhitzen. Leicht löslich in Eisessig und verd. Pyridin, schwer in den meisten übrigen Lösungsmitteln. — Zersetzt sich beim Kochen mit verd. Schwefelsäure.

3 - [4 - Dimethylamino - phenyl] - 3 - oxy - triazen - (1) - carbonsäure - (1) - amid $C_9H_{13}O_2N_5 = H_2N\cdot CO\cdot N:N\cdot N(OH)\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$ [1]). *B.* Aus p-Nitroso-dimethylanilin und Semicarbazid in verd. Essigsäure unter Kühlung (O. FISCHER, *J. pr.* [2] **92**, 72; F.; CHUR, *J. pr.* [2] **95**, 267). — Grüngelbe Nädelchen (aus Eisessig, verd. Pyridin oder konz. Ameisensäure). Verpufft bei ca. 180°. Sehr schwer löslich in Wasser, Alkohol, Äther und Benzol, leicht in Eisessig. — Zerfällt beim Kochen mit verd. Schwefelsäure unter Abspaltung von Kohlendioxyd, Stickstoff und Ammoniak.

---

[1]) Vgl. hierzu auch nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks [1. I. 1920] ANGELI JOLLES, *B.* **62**, 2100.

XVIII. Triazenoxyde.

(Azoamidoxyde.)

(Derivate von $H_2N\cdot N:NH:O$.)

3-Benzolsulfonyl-1-phenyl-triazen-(1)-oxyd-(1) $C_{12}H_{11}O_3N_3S = C_6H_5\cdot SO_2\cdot NH\cdot N:N(:O)\cdot C_6H_5$. *B.* Aus N.N'-Dibenzolsulfonyl-hydrazin und Nitrosobenzol in Gegenwart von Alkali (ANGELI, *R. A. L.* [5] **24** I, 1098). — Nadeln. Zersetzt sich bei 102°. Explodiert bei Schlag oder bei raschem Erhitzen sehr heftig. — Liefert bei weiterer Einw. von Alkali ein Produkt, das leicht in Nitrosobenzol und Stickstoff zerfällt. Bildet mit Ferri- und Kupfersalzen komplexe Salze.

3-Methyl-3-phenyl-1-[4-amino-phenyl]-triazen-(1)-oxyd-(1) $C_{13}H_{14}ON_4 = C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot N:N(:O)\cdot C_6H_4\cdot NH_2$ *(S. 742)*. — Pikrat $C_{13}H_{14}ON_4 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nädelchen. Zersetzt sich bei ca. 114° (O. FISCHER, *J. pr.* [2] **92**, 70).

3-Methyl-3-phenyl-1-[4-methylamino-phenyl]-triazen-(1)-oxyd-(1) $C_{14}H_{16}ON_4 = C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot N:N(:O)\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Aus salzsaurem p-Nitroso-N-methyl-anilin (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 344) und α-Methyl-phenylhydrazin in essigsaurer Lösung (O. FISCHER, *J. pr.* [2] **92**, 66). — Gelbe Prismen (aus verd. Alkohol). F: 98—100°. Teilweise unzersetzt flüchtig. — Zersetzt sich beim Kochen mit verd. Schwefelsäure unter Stickstoff-Entwicklung und Bildung von Methylanilin.

3-Methyl-3-phenyl-1-[4-dimethylamino-phenyl]-triazen-(1)-oxyd-(1) $C_{15}H_{18}ON_4 = C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot N:N(:O)\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$ *(S. 742)*. Ist bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt flüchtig; verpufft bei raschem Erhitzen auf dem Platin-Blech (O. FISCHER, *J. pr.* [2] **92**, 68). — Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig p-Amino-dimethylanilin, α-Methyl-phenylhydrazin und Methylanilin. Gibt in äther. Lösung mit alkoh. Salzsäure salzsaures p-Nitroso-dimethylanilin. Beim Kochen mit verd. Schwefelsäure entstehen Methylanilin und geringe Mengen Phenol. — Pikrat $C_{15}H_{18}ON_4 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Prismen (aus Benzol).

Hydroxymethylat des 3-Methyl-3-phenyl-1-[4-dimethylamino-phenyl]-triazen-(1)-oxyds-(1) $C_{16}H_{22}O_2N_4 = C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot N:N(:O)\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$. — Jodid $C_{16}H_{21}ON_4I$. *B.* Aus 3-Methyl-3-phenyl-1-[4-dimethylamino-phenyl]-triazen-(1)-oxyd-(1) und Methyljodid in Benzol + Äther (O. FISCHER, *J. pr.* [2] **92**, 69). Gelbe Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 147°.

3-Methyl-3-phenyl-1-[4-äthylamino-phenyl]-triazen-(1)-oxyd-(1) $C_{15}H_{18}ON_4 = C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot N:N(:O)\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_2H_5$. *B.* Aus salzsaurem p-Nitroso-N-äthyl-anilin (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 345) und α-Methyl-phenylhydrazin in essigsaurer Lösung unter Kühlung (O. FISCHER, *J. pr.* [2] **92**, 65). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 97°. Verpufft bei raschem Erhitzen. — Zersetzt sich beim Kochen mit verd. Schwefelsäure.

3.3-Diphenyl-1-[4-methylamino-phenyl]-triazen-(1)-oxyd-(1) $C_{19}H_{18}ON_4 = (C_6H_5)_2N\cdot N:N(:O)\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Aus salzsaurem p-Nitroso-N-methyl-anilin (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 344) und N.N-Diphenyl-hydrazin in essigsaurer Lösung bei 0° (O. FISCHER, *J. pr.* [2] **92**, 67). — Gelbe Nadeln. Zersetzt sich bei 167°. Bei vorsichtigem Erhitzen teilweise unzersetzt flüchtig.

3.3-Diphenyl-1-[4-dimethylamino-phenyl]-triazen-(1)-oxyd-(1) $C_{20}H_{20}ON_4 = (C_6H_5)_2N\cdot N:N(:O)\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus salzsaurem p-Nitroso-dimethylanilin und N.N-Diphenyl-hydrazin in essigsaurer Lösung bei 0° (O. FISCHER, *J. pr.* [2] **92**, 66). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: ca. 150° (Zers.). Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Benzol. — Wird beim Kochen mit verd. Schwefelsäure zersetzt.

XIX. Tetrazane.

(Derivate von $H_2N\cdot NH\cdot NH\cdot NH_2$.)

2.3-Diphenyl-1.4-dibenzal-tetrazan, Dibenzaldiphenylhydrotetrazon $C_{26}H_{22}N_4$ = $\begin{array}{l} C_6H_5\cdot N\cdot N:CH\cdot C_6H_5 \\ C_6H_5\cdot N\cdot N:CH\cdot C_6H_5 \end{array}$ (*S. 743*). *B.* In sehr geringer Menge bei der Einw. von Sauerstoff auf Benzal-phenylhydrazin in Alkohol in Gegenwart von Eisessig, neben anderen Produkten (Busch, Kunder, *B.* **49**, 2346, 2349; vgl. a. Stobbe, Nowak, *B.* **46**, 2890). Entsteht wahrscheinlich bei der Oxydation von Benzal-phenylhydrazin mit Kaliumpermanganat in schwach alkal. Lösung (Ciusa, Vecchiotti, *G.* **46** I, 244). Neben anderen Produkten bei der Einw. von Stickstofftetroxyd auf Benzal-phenylhydrazin in Äther (Ciusa, Pestalozza, *R. A. L.* [5] **17** I, 845; *G.* **39** I, 308; C., Benelli, *R. A. L.* [5] **24** II, 23). Beim Aufbewahren einer äther. Lösung von N-Nitroso-N'-benzal-N-phenyl-hydrazin (S. 104) (B., K., *B.* **49**, 323). — F: 189° (B., K.), 190° (St., N.). — Wird beim Kochen mit alkoh. Salzsäure in β-Benzilosazon (S. 46) umgelagert (C., Toschi, *R. A. L.* [5] **22** II, 430; C., Priv.-Mitt.). — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe (C., B.).

2.3 - Diphenyl - 1.4 - dicuminal - tetrazan, Dicuminaldiphenylhydrotetrazon $C_{32}H_{34}N_4$ = $\begin{array}{l} C_6H_5\cdot N\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot CH(CH_3)_2 \\ C_6H_5\cdot N\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot CH(CH_3)_2 \end{array}$ (*S. 744*). *B.* Bei der Oxydation von Cuminol-phenylhydrazon in alkoholischer neutraler oder essigsaurer Lösung durch Luft bei Belichtung (Stobbe, Nowak, *B.* **46**, 2891, 2902). — Citronengelb. F: 186—187°.

2.3-Diphenyl-1.4-dianisal-tetrazan, Dianisaldiphenylhydrotetrazon $C_{28}H_{26}O_2N_4$ = $\begin{array}{l} C_6H_5\cdot N\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3 \\ C_6H_5\cdot N\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3 \end{array}$ (*S. 744*). *B.* Bei der Oxydation von Anisaldehyd-phenylhydrazon in alkoholischer neutraler oder essigsaurer Lösung durch Luft bei Belichtung (Stobbe, Nowak, *B.* **46**, 2891, 2902). — Citronengelb. F: 173—174°.

2.3 - Diphenyl - 1 - benzal - 4 - benzoyl - tetrazan $C_{26}H_{22}ON_4$ = $\begin{array}{l} C_6H_5\cdot N\cdot N:CH\cdot C_6H_5 \\ C_6H_5\cdot N\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5 \end{array}$ *B.* Neben anderen Produkten bei der Einw. von Sauerstoff auf Benzal-phenylhydrazin in Alkohol in Gegenwart von Eisessig (Busch, Kunder, *B.* **49**, 2349), in besserer Ausbeute in Gegenwart von β-Benzoyl-phenylhydrazin (B., K., *B.* **49**, 2351). Aus Benzal-phenylhydrazin und Benzoyl-phenyl-diimid in Äther + Aceton unter Zusatz von etwas Eisessig (B., K.). — Gelbe Nadeln. F: 105—106°. Schwer löslich in Alkohol, leichter in Aceton, leicht in Benzol und Chloroform. — Lagert sich in essigsaurer alkoholischer Suspension in $N^{\alpha}.N^{\beta'}$-Diphenyl-N^{β}-benzoyl-benzhydrazidin (S. 68) um. Geht beim Erwärmen mit organischen Lösungsmitteln in a.h-Diphenyl-h-benzoyl-formazylbenzol (S. 220) über. Bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig entstehen Benzal-phenylhydrazin und β-Benzoyl-phenylhydrazin. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit blauvioletter Farbe.

3 - Phenyl - 2 - [4 - brom - phenyl] - 1 - benzal - 4 - benzoyl - tetrazan $C_{26}H_{21}ON_4Br$ = $\begin{array}{l} C_6H_5\cdot N\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5 \\ C_6H_4Br\cdot N\cdot N:CH\cdot C_6H_5 \end{array}$. *B.* Aus Benzoyl-phenyl-diimid (S. 220) und Benzaldehyd-[4-brom-phenylhydrazon] in Äther + Aceton in Gegenwart von etwas Eisessig (Busch, Kunder, *B.* **49**, 2357). — Hellgelbe Nadeln (aus Aceton + Essigsäure). F: 97—98°.

2 - Phenyl - 3 - [4 - brom - phenyl] - 1 - benzal - 4 - benzoyl - tetrazan $C_{26}H_{21}ON_4Br$ = $\begin{array}{l} C_6H_4Br\cdot N\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5 \\ C_6H_5\cdot N\cdot N:CH\cdot C_6H_5 \end{array}$. *B.* Aus Benzoyl-[4-brom-phenyl]-diimid und Benzaldehyd-phenylhydrazon in Äther + Aceton in Gegenwart von etwas Eisessig (Busch, Kunder, *B.* **49**, 2357). — Gelbe Nadeln. F: 109—110°.

2.3 - Bis - [4 - brom - phenyl] - 1 - benzal - 4 - benzoyl - tetrazan $C_{26}H_{20}ON_4Br_2$ =
$C_6H_4Br \cdot N \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$
$C_6H_4Br \cdot \overset{|}{N} \cdot N:CH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzoyl-[4-brom-phenyl]-diimid und Benzaldehyd-[4-brom-phenylhydrazon] in Äther + Aceton in Gegenwart von etwas Eisessig (Busch, Kunder, *B.* **49**, 2358). — Gelbe Blätter (aus Aceton). F: 120—121°. — Liefert beim Erwärmen mit Ammoniak in Benzol oder Alkohol a.h-Bis-[4-brom-phenyl]-h-benzoyl-formazylbenzol (S. 224).

2.3-Dicuminyl-1.4-dicuminal-tetrazan $C_{40}H_{50}N_4$ =
$(CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3)_2$
$(CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot \overset{|}{N} \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3)_2$. Eine Verbindung $C_{40}H_{50}N_4$, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. S. 179.

XX. Tetrazene.

(Derivate von $HN:N\cdot NH\cdot NH_2$ und $H_2N\cdot N:N\cdot NH_2$.)

A. Verbindungen, die außer der Tetrazen-Funktion keine anderen Funktionen enthalten.

1. Tetrazene $C_nH_{2n-4}N_4$.

1. Phenyltetrazene $C_6H_8N_4 = C_6H_5\cdot N_4H_3$.

1-Phenyl-4-benzoyl-tetrazen-(1), Benzoldiazo-[β-benzoyl-hydrazid] $C_{13}H_{12}ON_4 = C_6H_5\cdot N:N\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$ *(S. 746)*. Gibt bei der Einw. von verd. Natronlauge 1.5-Diphenyl-tetrazol (Syst. No. 4022) (DIMROTH, DE MONTMOLLIN, *B.* **43**, 2913).

1-[2.4.6-Tribrom-phenyl]-tetrazen-(1)-dicarbonsäure-(3.4)-diäthylester, [2.4.6-Tribrom-benzoldiazo]-hydrazin-N.N'-dicarbonsäurediäthylester $C_{12}H_{13}O_4N_4Br_3 = C_6H_2Br_3\cdot N:N\cdot N(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2.4.6-Tribrom-benzoldiazoniumsalz und symm. Hydrazindicarbonsäurediäthylester in Gegenwart von Natriumacetat und etwas Natriumcarbonat in wäßr. Lösung (DIMROTH, DE MONTMOLLIN, *B.* **43**, 2910). — Nadeln (aus Essigester + Petroläther). Verpufft bei 111—115°. Löslich in Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Wasser und Petroläther. Färbt sich am Licht allmählich oberflächlich braun. — Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure 2.4.6-Tribrom-phenylhydrazin und symm. Hydrazindicarbonsäurediäthylester. Wird durch äther. Salzsäure in 2.4.6-Tribrom-benzoldiazoniumchlorid und symm. Hydrazindicarbonsäurediäthylester gespalten. Wird durch Natronlauge zersetzt.

1-[4-Nitro-phenyl]-4-acetyl-tetrazen-(1), [4-Nitro-benzoldiazo]-[β-acetyl-hydrazid] $C_8H_9O_3N_5 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Acethydrazid und 4-Nitro-benzoldiazoniumchlorid in Gegenwart von Natriumacetat bei niedriger Temperatur (DIMROTH, DE MONTMOLLIN, *B.* **43**, 2912). — Schwer löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. — Wird beim Erwärmen der Lösungen in 4-Nitro-1-azido-benzol und Acetamid gespalten. Geht bei der Einw. von verd. Natronlauge in 1-[4-Nitro-phenyl]-5-methyl-tetrazol über. Gibt in alkal. Lösung mit p-Toluoldiazoniumchlorid 4'-Nitro-4-methyl-diazoaminobenzol, p-Azido-toluol und Stickstoffwasserstoffsäure.

1-[4-Nitro-phenyl]-3.4-diacetyl-tetrazen-(1), [4-Nitro-benzoldiazo]-[α.β-diacetyl-hydrazid] $C_{10}H_{11}O_4N_5 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus symm. Diacetylhydrazin und 4-Nitro-benzoldiazoniumchlorid in Sodalösung (DIMROTH, DE MONTMOLLIN, *B.* **43**, 2909). — Krystalle (aus Äther oder Essigester + Gasolin). F: 107° (Zers.). Ist in trocknem Zustand beständig. — Gibt mit verd. Natronlauge 1-[4-Nitro-phenyl]-5-methyl-tetrazol. Wird durch alkoh. β-Naphthol-Lösung gespalten.

1-[4-Nitro-phenyl]-4-benzoyl-tetrazen-(1), [4-Nitro-benzoldiazo]-[β-benzoyl-hydrazid] $C_{13}H_{11}O_3N_5 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$ *(S. 749)*. Gibt mit verd. Natronlauge bei gelindem Erwärmen 1-[4-Nitro-phenyl]-5-phenyl-tetrazol und 4-Nitro-1-azido-benzol (DIMROTH, DE MONTMOLLIN, *B.* **43**, 2914).

1.4-Dimethyl-1.4-diphenyl-tetrazen-(2), N.N'-Dimethyl-N.N'-diphenyl-tetrazon $C_{14}H_{16}N_4 = C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot N:N\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_5$ *(S. 749)*. *B.* Durch Oxydation von α-Methyl-phenylhydrazin mit Kaliumpermanganat in Äther unter starker Kühlung (WIELAND, FRESSEL, *A.* **392**, 146). — Beim Einleiten von Stickoxyd in die siedende Xylol-Lösung entsteht Methyl-phenylnitrosamin (W., FR., *A.* **392**, 150).

1.4-Diäthyl-1.4-diphenyl-tetrazen-(2), N.N'-Diäthyl-N.N'-diphenyl-tetrazon $C_{16}H_{20}N_4 = C_6H_5\cdot N(C_2H_5)\cdot N:N\cdot N(C_2H_5)\cdot C_6H_5$ *(S. 749)*. *B.* Durch Oxydation von α-Äthylphenylhydrazin mit Kaliumpermanganat in Äther unter starker Kühlung (WIELAND, FRESSEL, *A.* **392**, 146). — Liefert beim Erhitzen in Xylol in Kohlendioxyd-Atmosphäre N.N'-Diäthyl-N.N'-diphenyl-hydrazin, Äthylanilin und Acetaldehyd-anil (W., FR.). Beim Einleiten von Stickoxyd in die siedende Xylol-Lösung entsteht Äthylphenylnitrosamin (W., FR., *A.* **392**, 150). Gibt mit Stickstoffdioxyd in Benzol 1.4-Diäthyl-1.4-bis-[4-nitro-phenyl]-tetrazen-(2) (W., REISENEGGER, *A.* **401**, 250).

1.4-Dibutyl-1.4-diphenyl-tetrazen-(2), N.N'-Dibutyl-N.N'-diphenyl-tetrazon $C_{20}H_{28}N_4 = C_6H_5\cdot N(CH_2\cdot CH_2\cdot C_2H_5)\cdot N:N\cdot N(CH_2\cdot CH_2\cdot C_2H_5)\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Oxydation von α-Butyl-phenylhydrazin mit gelbem Quecksilberoxyd in Äther (REILLY, HICKINBOTTOM, *Soc.* **111**, 1030). — Platten (aus verd. Alkohol). F: 73°. Zersetzt sich bei 110—120°. — Reduziert Permanganat. Wird durch verd. Alkohol rasch zersetzt.

1.1.4.4-Tetraphenyl-tetrazen-(2), Tetraphenyltetrazon $C_{24}H_{20}N_4 = (C_6H_5)_2N\cdot N:N\cdot N(C_6H_5)_2$ *(S. 749)*. *B.* Aus N.N-Diphenyl-hydrazin bei der Oxydation mit Natriumhypochlorit in salzsaurer Lösung (WIELAND, WECKER, *B.* **43**, 3265). — Liefert mit Stickstoffdioxyd in Benzol 1.4-Diphenyl-1.4-bis-[4-nitro-phenyl]-tetrazen-(2) (WIE., REISENEGGER, *A.* **401**, 248).

1.4-Diäthyl-1.4-bis-[4-nitro-phenyl]-tetrazen-(2), N.N'-Diäthyl-N.N'-bis-[4-nitro-phenyl]-tetrazon $C_{16}H_{18}O_4N_6 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N(C_2H_5)\cdot N:N\cdot N(C_2H_5)\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Durch Einw. von Stickstoffdioxyd auf 1.4-Diäthyl-1.4-diphenyl-tetrazen-(2) in Benzol (WIELAND, REISENEGGER, *A.* **401**, 250). — Orangerote Nadeln (aus Nitrobenzol). — Liefert bei der Reduktion mit Zinnchlorür und alkoh. Salzsäure bei Gegenwart von etwas Zinn p-Amino-äthylanilin. — Zersetzt sich bei der Einw. von konz. Schwefelsäure unter Blaufärbung.

1.4-Diphenyl-1.4-bis-[4-nitro-phenyl]-tetrazen-(2), N.N'-Diphenyl-N.N'-bis-[4-nitro-phenyl]-tetrazon $C_{24}H_{18}O_4N_6 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N(C_6H_5)\cdot N:N\cdot N(C_6H_5)\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Durch Einw. von Stickstoffdioxyd auf 1.1.4.4-Tetraphenyl-tetrazen-(2) in Benzol (WIELAND, REISENEGGER, *A.* **401**, 248). — Wurde nicht ganz rein erhalten. Orangegelbe Krystalle. Zersetzt sich bei 160°. Sehr schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln außer in heißem Xylol. — Gibt bei der Reduktion mit Zinnchlorür und alkoh. Salzsäure in Gegenwart von etwas Zinn 4-Amino-diphenylamin. — Konz. Schwefelsäure bewirkt Blaufärbung und Stickstoff-Entwicklung.

2. Tetrazene $C_7H_{10}N_4$.

1. ***p-Tolyl-tetrazen*** $C_7H_{10}N_4 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N_4H_3$.

1-p-Tolyl-3.4-diacetyl-tetrazen-(1), p-Toluoldiazo-[α.β-diacetyl-hydrazid] $C_{11}H_{14}O_2N_4 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus symm. Diacetylhydrazin und p-Toluoldiazoniumchlorid in Sodalösung (DIMROTH, DE MONTMOLLIN, *B.* **43**, 2909). — Schwach bräunliche Krystalle (aus Äther + Gasolin). F: 60° (Zers.). — Wird in ätherischer oder alkoholischer Lösung unter Abscheidung von symm. Diacetylhydrazin gespalten; auf Zusatz von β-Naphthol zur alkoh. Lösung erhält man p-Toluolazo-β-naphthol. Gibt mit verd. Natronlauge 1-p-Tolyl-5-methyl-tetrazol und 4-Azido-toluol.

p-Tolyl-tetrazen-(1)-carbonsäure-(3?)-amid, 2(?)-[p-Toluoldiazo]-semicarbazid $C_8H_{11}ON_5 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot N(CO\cdot NH_2)\cdot NH_2(?)$. *B.* Aus Semicarbazid und p-Toluoldiazoniumchlorid in essigsaurer Lösung (DIMROTH, DE MONTMOLLIN, *B.* **43**, 2914). — Farblose Blättchen, die sich nach kurzer Zeit rosa färben. — Wird beim Aufbewahren der äther. Lösung in Carbamidsäureazid und p-Toluidin gespalten. Gibt bei der Einw. von kalter alkoholischer Natriumäthylat-Lösung Natriumazid, p.p'-Diazoaminotoluol, p-Toluidin und Natriumcarbonat.

2. ***Benzyltetrazen*** $C_7H_{10}N_4 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N_4H_3$.

1.4-Diphenyl-1.4-dibenzyl-tetrazen-(2), N.N'-Diphenyl-N.N'-dibenzyl-tetrazon $C_{26}H_{24}N_4 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(C_6H_5)\cdot N:N\cdot N(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot C_6H_5$ *(S. 751)*. Das beim Kochen mit Xylol erhaltene Produkt wird bei nachfolgender Destillation im Vakuum in Benzylanilin und Benzal-anilin gespalten (WIELAND, FRESSEL, *A.* **392**, 150). Beim Einleiten von Stickoxyd in die siedende Lösung in Xylol entsteht Phenylbenzylnitrosamin *(Hptw. Bd. XII, S. 1071)*.

1.1.4.4-Tetrabenzyl-tetrazen-(2), Tetrabenzyltetrazon $C_{28}H_{28}N_4 = (C_6H_5\cdot CH_2)_2N\cdot N:N\cdot N(CH_2\cdot C_6H_5)_2$ *(S. 751)*. *B.* Durch Oxydation von N.N-Dibenzyl-hydrazin mit Chinon in Alkohol bei 0° (WIELAND, FRESSEL, *A.* **392**, 144). — F: 98—99°. Zersetzt sich von 128° ab unter Stickstoff-Entwicklung. — Zersetzt sich bei längerem Kochen mit Xylol unter Bildung von Dibenzylamin und Benzal-benzylamin. Liefert beim Kochen mit Methyljodid in Benzol Dimethyldibenzylammoniumjodid, Benzal-benzylamin und andere Produkte.

3. **[2.4.5-Trimethyl-benzyl]-tetrazen** $C_{10}H_{16}N_4 = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot CH_2 \cdot N_4H_3$.

1.1.4.4-Tetrakis-[2.4.5-trimethyl-benzyl]-tetrazen-(2), Tetrakis-[2.4.5-trimethyl-benzyl]-tetrazon $C_{40}H_{52}N_4 = [(CH_3)_3C_6H_2 \cdot CH_2]_2N \cdot N:N \cdot N[CH_2 \cdot C_6H_2(CH_3)_3]_2$. *B.* Durch Oxydation von N.N-Bis-[2.4.5-trimethyl-benzyl]-hydrazin in Chloroform mit Quecksilberoxyd unterhalb 0° (CURTIUS, *J. pr.* [2] **85**, 159). — Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol). Schwer löslich in kaltem Alkohol.

2. Tetrazene $C_nH_{2n-10}N_4$.

β-Naphthyltetrazen $C_{10}H_{10}N_4 = C_{10}H_7 \cdot N_4H_3$.

1.1.4.4-Tetra-β-naphthyl-tetrazen-(2), Tetra-β-naphthyl-tetrazon $C_{40}H_{28}N_4 = (C_{10}H_7)_2N \cdot N:N \cdot N(C_{10}H_7)_2$. *B.* Durch Oxydation von N.N-Di-β-naphthyl-hydrazin mit Kaliumpermanganat in Aceton bei —15° (WIELAND, SÜSSER, *A.* **392**, 181). — Dunkelgelbe Krystalle (aus Toluol). Zersetzt sich bei 147°. Schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln. — Zersetzt sich teilweise schon beim Umkrystallisieren. Beim Kochen mit Toluol entsteht unter Stickstoff-Entwicklung eine Verbindung $C_{40}H_{28}N_2$ (s. u.).

Verbindung $C_{40}H_{28}N_2$ [vielleicht $N^1.N^1.N^2$-Tri-β-naphthyl-naphthylendiamin-(1.2)]. *B.* Bei der Oxydation von β.β-Dinaphthylamin mit Kaliumpermanganat in Aceton unter Kühlung (WIELAND, SÜSSER, *A.* **392**, 179). Aus β.β-Dinaphthylamin durch Einw. von Natriumäthylat und nachfolgende Oxydation mit Jod in Alkohol + Äther (W., S., *A.* **392**, 180). Beim Kochen von 1.1.4.4-Tetra-β-naphthyl-tetrazen-(2) in Toluol (W., S., *A.* **392**, 182). — Krystalle (aus Xylol). F: 273°. Leicht löslich in Chloroform, schwerer in Aceton und aromatischen Kohlenwasserstoffen, kaum in Alkohol, Äther, Eisessig und Gasolin. — Wird beim Kochen mit Zinkstaub oder Zinn und Salzsäure oder beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure nicht verändert. Bildet ein fast farbloses Hydrochlorid.

B. Verbindungen, die außer der Tetrazen-Funktion noch andere Funktionen enthalten.

1.1.4.4-Tetrakis-[4-methoxy-phenyl]-tetrazen-(2), Tetrakis-[4-methoxy-phenyl]-tetrazon $C_{28}H_{28}O_4N_4 = (CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4)_2N \cdot N:N \cdot N(C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3)_2$ *(S. 751).* Liefert beim Kochen in Benzol in Kohlendioxyd-Atmosphäre sehr geringe Mengen 9.10-Bis-[4-methoxy-phenyl]-2.6-dimethoxy-9.10-dihydro-phenazin (Syst. No. 3537) und 4.4′-Dimethoxy-diphenylamin (WIELAND, LECHER, *A.* **392**, 164).

1-[4-Sulfo-phenyl]-4-acetyl-tetrazen-(1), [4-Sulfo-benzoldiazo]-[β-acetyl-hydrazid] $C_8H_{10}O_4N_4S = HO_3S \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Das Natriumsalz entsteht aus p-Diazobenzolsulfonsäure und Acethydrazid in Natriumcarbonat-Lösung (DIMROTH, DE MONTMOLLIN, *B.* **43**, 2912). — Liefert bei der Einw. von Natronlauge 1-[4-Sulfo-phenyl]-5-methyl-tetrazol. Gibt mit p-Toluoldiazoniumchlorid in Gegenwart von Natronlauge Stickstoffwasserstoffsäure und das Natriumsalz der 4-Methyl-diazoaminobenzol-sulfonsäure-(4′) (S. 411). — $NaC_8H_9O_4N_4S + 2H_2O$. Ist in trocknem Zustand sehr beständig. Verpufft über der Flamme. Löst sich allmählich in Wasser unter Zersetzung in sulfanilsaures Natrium und Stickstoffwasserstoffsäure.

XXI. Pentazdiene.

(Derivate von HN:N·NH·N:NH.)

1.3.5-Tris-[4-benzolazo-phenyl]-pentazdien-(1.4) $C_{36}H_{27}N_{11} = C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot N(C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_5) \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Einw. von Natriumnitrit auf p-Amino-azobenzol in alkoh. Essigsäure (ORNDORFF, RAY, *Am.* **44**, 39). — Trikline (?) gelbe Blätter (aus Alkohol). F: 184° (unkorr.). Unlöslich in wäßr. Alkali; löst sich in konz. Schwefelsäure mit violettroter Farbe.

XXII. C-Phosphor-Verbindungen.

1. Phosphine.

(Verbindungen vom Typus $R \cdot PH_2$.)

1. Monophosphine $C_nH_{2n-5}P$.

1. **Phenylphosphin** $C_6H_7P = C_6H_5 \cdot PH_2$.

Diäthylphenylphosphin $C_{10}H_{15}P = C_6H_5 \cdot P(C_2H_5)_2$ *(S. 758)*. Reagiert mit Phenylazid in Abwesenheit eines Verdünnungsmittels explosionsartig (STAUDINGER, MEYER, *Helv.* 2, 645). Liefert in Äther mit Diphenyldiazomethan (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 226) „Diäthylphenylphosphin-benzophenon-azin" $(C_2H_5)_2(C_6H_5)P:N \cdot N:C(C_6H_5)_2$ (S. 423), mit 9-Diazofluoren (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 252) „Diäthylphenylphosphin-fluorenon-azin" $(C_2H_5)_2(C_6H_5)P:N \cdot N:C\langle{}^{C_6H_4}_{C_6H_4}$ (S. 424) (ST., M., *Helv.* 2, 629, 632).

Methyldiphenylphosphin $C_{13}H_{13}P = (C_6H_5)_2P \cdot CH_3$ *(S. 759)*. *B.* Neben Methyldiphenylphosphinoxyd beim Behandeln von Diphenylchlorphosphin mit Natriummethylat in Äther (ARBUSOW, Ж. 42, 413; *C.* 1910 II, 453).

Dimethyldiphenylphosphoniumhydroxyd $C_{14}H_{17}OP = (C_6H_5)_2P(CH_3)_2 \cdot OH$ *(S. 759)*. — Jodid $C_{14}H_{16}P \cdot I$. F: 241—242° (ARBUSOW, Ж. 42, 413; *C.* 1910 II, 453).

Methyläthyldiphenylphosphoniumhydroxyd $C_{15}H_{19}OP = (C_6H_5)_2P(CH_3)(C_2H_5) \cdot OH$ *(S. 759)*. Beim Eindampfen der wäßr. Lösung der freien Base und nachfolgenden Destillieren erhält man Methyläthylphenylphosphinoxyd (S. 422) (MEISENHEIMER, LICHTENSTADT, *B.* 44, 357).

Diäthyldiphenylphosphoniumhydroxyd $C_{16}H_{21}OP = (C_6H_5)_2P(C_2H_5)_2 \cdot OH$ *(S. 759)*. *B.* Das Jodid entsteht neben Äthyldiphenylphosphinsulfid beim Erhitzen von Äthylmercaptodiphenylphosphin mit Äthyljodid auf 100° (ARBUSOW, Ж. 42, 551; *C.* 1910 II, 1373). — Jodid $C_{16}H_{20}P \cdot I$. Prismen (aus Alkohol). F: 207—208°. — Chloroplatinat $2C_{16}H_{20}P \cdot Cl + PtCl_4$. F: 202—203°.

Diisobutyldiphenylphosphoniumhydroxyd $C_{20}H_{29}OP = (C_6H_5)_2P[CH_2 \cdot CH(CH_3)_2]_2 \cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht in geringer Menge neben Isobutyldiphenylphosphinsulfid (S. 424) beim Erhitzen von Isobutylmercaptodiphenylphosphin (S. 424) mit Isobutyljodid auf 80° (ARBUSOW, Ж. 42, 556; *C.* 1910 II, 1373). — Jodid $C_{20}H_{28}P \cdot I$. Tetraederförmige Krystalle (aus Wasser). F: 183—184°. Ziemlich leicht löslich in Wasser.

Triphenylphosphin $C_{18}H_{15}P = (C_6H_5)_3P$ *(S. 759)*. F: 79,1° (PASCAL, *Bl.* [4] 11, 596), 80° (WALDEN, SWINNE, *Ph. Ch.* 79, 714). Kp_1: 188° (W., Sw.). D_4^{80} (unterkühlt): 1,0950; D_4^{90}: 1,0749; D_4^{100}: 1,0614 (W., Sw.); D_4^t zwischen 70° und 95°: $0,8825 + 54 \times 10^{-4}t - 37 \times 10^{-6}t^2$ (PA., *C. r.* 156, 1905). Viscosität bei 100°: 0,0462 g/cmsec (W., Sw.). Oberflächenspannung zwischen 45,7° (40,69) und 107,1° (34,65 dyn/cm): W., Sw. n_D^t zwischen 70° und 95°: $1,5718 + 28 \times 10^{-4}t - 25 \times 10^{-6}t^2$ (PA., *C. r.* 156, 1905). Absorptionsspektrum des Dampfes und der alkoh. Lösung: PURVIS, *Soc.* 105, 1377. Thermische Analyse des Systems mit Triphenylamin (Eutektikum bei 63,5° und ca. 25 Gew.-% Triphenylamin; unbegrenzte Mischbarkeit in festem Zustand): PA., *Bl.* [4] 11, 596. Thermische Analyse der binären Gemische mit Triphenylarsin und Triphenylwismut: PA. — Einw. von Tetrajodäthylen: DEHN, *Am. Soc.* 34, 295. Gibt in äther. Lösung mit Phenylazid Triphenylphosphin-phenylimid $(C_6H_5)_3P:N \cdot C_6H_5$ (S. 423) (STAUDINGER, MEYER, *Helv.* 2, 643), mit Diphenyldiazomethan (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 226) „Triphenylphosphin-benzophenon-azin" $(C_6H_5)_3P:N \cdot N:C(C_6H_5)_2$ (S. 424) (ST., M., *Helv.* 2, 633); reagiert analog mit anderen Azido- und aliphatischen Diazo-

Verbindungen (St., M.). — Additionsverbindung mit Jodoform $C_{18}H_{15}P + CHI_3$. Amorphe gelbe Masse. F: 129° (Dehn, Conner, *Am. Soc.* **34**, 1414). Gibt mit Wasser Jodoform.

Methyltriphenylphosphoniumhydroxyd $C_{19}H_{19}OP = (C_6H_5)_3P(CH_3)\cdot OH$ *(S. 760)*. — Jodid $C_{19}H_{18}P\cdot I$. Löslich in Chloroform mit schwach gelber Farbe (Hantzsch, *B.* **52**, 1556). Absorptionsspektrum der Lösungen in Wasser, Alkohol und Chloroform: H.

P-Chlor-diphenylphosphin, Diphenylchlorphosphin $C_{12}H_{10}ClP = (C_6H_5)_2PCl$ *(S. 763)*. Kp_{14}: 178°; D_0^{18}: 1,2295 (Arbusow, Ж. **42**, 403; *C.* **1910** II, 453). — Diphenylchlorphosphin gibt mit Natriummethylat in Äther Methyldiphenylphosphinoxyd (S. 423) und geringe Mengen Methyldiphenylphosphin; liefert analog mit Natriumbenzylat in Toluol Diphenylbenzylphosphinoxyd (S. 425) (A., Ж. **42**, 412, 414; *C.* **1910** II, 454). Bei der Umsetzung von Diphenylchlorphosphin mit Natriumäthylat in Äther unter Luftzutritt erhält man Äthoxydiphenylphosphin (S. 423) und wenig Diphenylphosphinsäure; bei der Umsetzung mit Natriumisopropylat und -isobutylat entstanden neben Isopropyloxydiphenylphosphin bezw. Isobutyloxydiphenylphosphin geringe Mengen Diphenylphosphinsäureisopropylester bezw. -isobutylester (A., Ж. **42**, 407; *C.* **1910** II, 453). Bei Einw. von Natriumäthylmercaptid in Äther erhält man als Hauptprodukt Äthylmercaptodiphenylphosphin (S. 424); außerdem entstehen sekundär (Einw. von Luft) Diphenylphosphinsäure und geringe Mengen Diphenylthiophosphinsäure-S-äthylester; entsprechend verläuft die Reaktion mit homologen Mercaptiden (A., Ж. **42**, 550; *C.* **1910** II, 1373).

P.P-Dichlor-phenylphosphin, Phenyldichlorphosphin (Phosphenylchlorid) $C_6H_5Cl_2P = C_6H_5\cdot PCl_2$ *(S. 763)*. Zur Bildung durch Erhitzen der Dämpfe von Benzol und Phosphortrichlorid vgl. Arbusow, Ж. **42**, 398; *C.* **1910** II, 453. — Kp: 225° (A.). D_4^0: 1,3410 (A.). — Gibt mit Pentamethylen-bis-magnesiumbromid in Äther P-Phenyl-cyclopentamethylenphosphin (Syst. No. 4720) (Grüttner, Wiernick, *B.* **48**, 1476); reagiert analog mit Tetramethylen-bis-magnesiumbromid (Gr., Krause, *B.* **49**, 437; Wiernik, Grüttner, Grüttner, D. R. P. 313876; *C.* **1919** IV, 738; *Frdl.* **13**, 966). Beim Erhitzen mit p-Tolylquecksilberbromid auf 270° in Kohlendioxyd-Atmosphäre erhält man Phenyl-p-tolyl-chlorphosphin (s. u.) (Pope, Gibson, *Soc.* **101**, 737).

2. Phosphine C_7H_9P.

1. ***p-Tolylphosphin*** $C_7H_9P = CH_3\cdot C_6H_4\cdot PH_2$.

Äthyl-phenyl-p-tolyl-phosphin $C_{15}H_{17}P = CH_3\cdot C_6H_4\cdot P(C_2H_5)\cdot C_6H_5$ *(S. 766)*. *B.* Beim Behandeln von Phenyl-p-tolyl-chlorphosphin mit Äthylmagnesiumbromid in Benzol + Äther (Wedekind, *B.* **45**, 2935).

Methyl-äthyl-phenyl-p-tolyl-phosphoniumhydroxyd $C_{16}H_{21}OP = CH_3\cdot C_6H_4\cdot P(CH_3)(C_2H_5)(C_6H_5)\cdot OH$ *(S. 766)*. — Jodid $C_{16}H_{20}P\cdot I$. F: 150° (Wedekind, *B.* **45**, 2935). Zersetzt sich oberhalb des Schmelzpunkts. Verhalten der Schmelze bei der Elektrolyse: W., *B.* **45**, 2939. — [d-Campher]-β-sulfonat. Nädelchen (aus Essigester). F: 128° (W., *B.* **45**, 2936). $[\alpha]_D$: +21,9° (Alkohol; c = 3) (W.).

Methyl-allyl-phenyl-p-tolyl-phosphoniumhydroxyd $C_{17}H_{21}OP = CH_3\cdot C_6H_4\cdot P(CH_3)(CH_2\cdot CH:CH_2)(C_6H_5)\cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht bei Einw. von Allyljodid auf Methyl-phenyl-p-tolyl-phosphin (dargestellt aus Phenyl-p-tolyl-chlorphosphin und Dimethylzink) in Äther unter Kühlung mit einer Kältemischung (Pope, Gibson, *Soc.* **101**, 737). — Jodid $C_{17}H_{20}P\cdot I$. Nadeln (aus Alkohol + Äther). Beginnt bei 170° sich zu zersetzen; F: 175° bis 177°. Löslich in Wasser und Alkohol, schwerer in Aceton, unlöslich in Äther, Benzol und Petroläther.

Phenyl-p-tolyl-chlorphosphin $C_{13}H_{12}ClP = CH_3\cdot C_6H_4\cdot PCl\cdot C_6H_5$ *(S. 769)*. *B.* Zur Bildung aus p-Tolyl-dichlorphosphin und Diphenylquecksilber vgl. Wedekind, *B.* **45**, 2934. Bei 2—3-stdg. Erhitzen von 78 g Phenyldichlorphosphin mit 60 g p-Tolylquecksilberbromid auf 270° in einer Kohlendioxyd-Atmosphäre (Pope, Gibson, *Soc.* **101**, 737). — Kp_{100}: 230—240° (P., G.).

P.P-Dichlor-p-tolylphosphin, p-Tolyl-dichlorphosphin $C_7H_7Cl_2P = CH_3\cdot C_6H_4\cdot PCl_2$ *(S. 769)*. *B.* Zur Bildung aus Toluol, Phosphortrichlorid und Aluminiumchlorid vgl. Wedekind, *B.* **45**, 2934. — F: 25°.

2. ***Benzylphosphin*** $C_7H_9P = C_6H_5\cdot CH_2\cdot PH_2$.

Triphenylbenzylphosphoniumhydroxyd $C_{25}H_{23}OP = C_6H_5\cdot CH_2\cdot P(C_6H_5)_3\cdot OH$ *(S. 770)*. *B.* Das Jodid entsteht aus Triphenylphosphin und Benzyljodid (Hantzsch, *B.* **52**, 1556). — Jodid $C_{25}H_{22}P\cdot I$. Löslich in Wasser und Alkohol, mit gelber Farbe in Chloroform und Acetylentetrachlorid.

Methyl-phenyl-p-tolyl-benzyl-phosphoniumhydroxyd $C_{21}H_{23}OP = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot P(C_6H_4 \cdot CH_3)(C_6H_5)(CH_3) \cdot OH$. *B.* Das Bromid entsteht aus Methyl-phenyl-p-tolyl-phosphin (dargestellt aus Phenyl-p-tolyl-chlorphosphin und Dimethylzink) und Benzylbromid unter Kühlung mit einer Kältemischung (POPE, GIBSON, *Soc.* **101**, 738). — Bromid $C_{21}H_{22}P \cdot Br$. Tafeln (aus Aceton + Äther). F: 211—212°. Leicht löslich in Aceton, unlöslich in Äther und Benzol. — Jodid $C_{21}H_{22}P \cdot I$. Tafeln (aus Alkohol). F: 215—216,5°. Leicht löslich in Methanol, schwerer in heißem Alkohol, unlöslich in Äther, Benzol und Petroläther. — Chloroplatinat $2C_{21}H_{22}P \cdot Cl + PtCl_4$. Gelbes Krystallpulver. F: 214—215°. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. — [d-Campher]-β-sulfonat $C_{21}H_{22}P \cdot O \cdot SO_2 \cdot C_{10}H_{15}O$. Nadeln (aus Essigester + Alkohol). F: 134—137°. Leicht löslich in Aceton und Alkohol, schwer in Essigester. $[\alpha]_D^{15}$: +9,2° (Wasser; c = 1). Rotationsdispersion in Wasser: P., G. — α-Brom-[d-campher]-π-sulfonat $C_{21}H_{22}P \cdot O \cdot SO_2 \cdot C_{10}H_{14}OBr$. Nadeln (aus Benzol). F: 129—131° (bei raschem Erhitzen). $[\alpha]_D^{15}$: +43,7° (Wasser; c = 0,9). Rotationsdispersion in Wasser: P., G.

Äthyl-phenyl-p-tolyl-benzyl-phosphoniumhydroxyd $C_{22}H_{25}OP = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot P(C_6H_4 \cdot CH_3)(C_6H_5)(C_2H_5) \cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus Äthyl-phenyl-p-tolyl-phosphin und Benzyljodid in Gegenwart von wenig Äther (WEDEKIND, *B.* **45**, 2937). — Bromid. Nadeln. F: 215,5°. — Jodid $C_{22}H_{24}P \cdot I$. Krystalle (aus Alkohol). F: 192°. Sehr leicht löslich in Chloroform, ziemlich schwer in Wasser. Ebullioskopisches Verhalten in Chloroform: W.

2. Monophosphine $C_nH_{2n-13}P$.

α-Phosphino-diphenylmethan, Benzhydrylphosphin $C_{13}H_{13}P = (C_6H_5)_2CH \cdot PH_2$.

„Triphenylphosphin-diphenylmethylen" $C_{31}H_{25}P = (C_6H_5)_2C{:}P(C_6H_5)_3$. *B.* Beim Erhitzen von „Triphenylphosphin-benzophenon-azin" $(C_6H_5)_3P{:}N \cdot N{:}C(C_6H_5)_2$ *(S. 424)* im Stickstoffstrom auf 185—195°, neben anderen Produkten (STAUDINGER, MEYER, *Helv.* **2**, 641). — Granatrote Blättchen mit ca. 1 Mol Benzol (aus Benzol). F: 170—172°. — Die ungereinigte Verbindung wird durch Wasser und Alkohol augenblicklich zersetzt. Die reine Verbindung gibt beim Erhitzen mit verd. Salzsäure Triphenyl-benzhydryl-phosphoniumchlorid (s. u.). Beim Erhitzen mit Schwefel in Schwefelkohlenstoff erhält man Thiobenzophenon und Triphenylphosphinsulfid (S. 425).

Triphenyl-benzhydryl-phosphoniumhydroxyd $C_{31}H_{27}OP = (C_6H_5)_2CH \cdot P(C_6H_5)_3 \cdot OH$. *B.* Das Chlorid erhält man beim Erhitzen der vorangehenden Verbindung mit verd. Salzsäure (STAUDINGER, MEYER, *Helv.* **2**, 642). — Chlorid. Nadeln. F: 240—242°.

2. Hydroxyphosphine.

(Verbindungen vom Typus $R \cdot P^{III}H \cdot OH$ bezw. $R \cdot P^{V}H_2O$.)

1. Phenylhydroxyphosphin, Phenylphosphinoxyd $C_6H_7OP = C_6H_5 \cdot PH \cdot OH$ bezw. $C_6H_5 \cdot PH_2O$.

Methyläthylphenylphosphinoxyd $C_9H_{13}OP = (CH_3)(C_2H_5)(C_6H_5)PO$.

a) Rechtsdrehende Form. *B.* Man setzt die inakt. Form (s. u.) in Essigester mit α-Brom-[d-campher]-π-sulfonsäure um und zerlegt das entstandene Salz in Benzol-Lösung durch Einleiten von trocknem Ammoniak (MEISENHEIMER, LICHTENSTADT, *B.* **44**, 357). — Nadeln. Kp_8: 159° (MEIS. und Mitarbeiter, *A.* **449**, 231). $[\alpha]_D$: +22,3° (Wasser; c = 1), +28,0° (Benzol; c = 1), +23,6° (verd. Salzsäure; c = 0,9) (MEIS. und Mitarbeiter). — α-Brom-[d-campher]-π-sulfonat $C_9H_{13}OP + C_{10}H_{15}O_4BrS$. Krystalle (aus Essigester + Äther). F: 94—95° (MEIS., L.). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (MEIS., L.). $[\alpha]_D$: +65,3° (Wasser; c = 3) (MEIS. und Mitarbeiter).

b) Inaktive Form. *B.* Beim Destillieren von Methyläthyldiphenylphosphoniumhydroxyd (MEISENHEIMER, LICHTENSTADT, *B.* **44**, 357). — Nadeln. F: ca. 50° (MEIS., L.). Kp: 304—305° (MEIS. u. Mitarbeiter, *A.* **449**, 230). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, etwas schwerer in Benzol, ziemlich schwer in Äther und Petroläther (MEIS., L.).

Diäthylphenylphosphinoxyd $C_{10}H_{15}OP = (C_2H_5)_2(C_6H_5)PO$ *(S. 782)*. *B.* Beim Erwärmen von „Diäthylphenylphosphin-benzophenon-azin" $(C_2H_5)_2(C_6H_5)P{:}N \cdot N{:}C(C_6H_5)_2$ (S. 423) oder von „Diäthylphenylphosphin-fluorenon-azin" $(C_2H_5)_2(C_6H_5)P{:}N \cdot N{:}C<\begin{smallmatrix}C_6H_4\\|\\C_6H_4\end{smallmatrix}$ (S. 424) mit verd. Alkohol auf dem Wasserbad (STAUDINGER, MEYER, *Helv.* **2**, 630, 633). — F: 59—60°.

Methyldiphenylphosphinoxyd $C_{13}H_{13}OP = (CH_3)(C_6H_5)_2PO$ *(S. 782)*. *B.* Bei Einw. von Natriummethylat auf Diphenylchlorphosphin (S. 421) in Äther (ARBUSOW, Ж. **42**, 412; *C.* **1910** II, 454). — Nadeln (aus Äther). F: 109—110°.

Äthyldiphenylphosphinoxyd $C_{14}H_{15}OP = (C_2H_5)(C_6H_5)_2PO$ *(S. 782)*. *B.* Beim Aufbewahren von Äthoxydiphenylphosphin (s. u.) mit Äthyljodid (ARBUSOW, Ж. **42**, 407; *C.* **1910** II, 454). — F: 120,5—121°.

Äthoxydiphenylphosphin $C_{14}H_{15}OP = (C_6H_5)_2P\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Bei Einw. von Natriumäthylat auf Diphenylchlorphosphin (S. 421) in Äther (ARBUSOW, Ж. **42**, 404; *C.* **1910** II, 453). — Kp_{14}: 179°. D_0^0: 1,0896. — Beim Aufbewahren mit Äthyljodid entsteht Äthyldiphenylphosphinoxyd (s. o.). — Verbindung mit CuI. Krystalle (aus Alkohol + Chloroform). F: 190—191°.

Isopropyldiphenylphosphinoxyd $C_{15}H_{17}OP = [(CH_3)_2CH](C_6H_5)_2PO$. *B.* Beim Erhitzen von Isopropyloxydiphenylphosphin (s. u.) mit Isopropyljodid auf 115° (ARBUSOW, Ж. **42**, 409; *C.* **1910** II, 454). — Prismen und Nadeln (aus Alkohol). F: 145—146°. Schwer löslich in Wasser.

Isopropyloxydiphenylphosphin $C_{15}H_{17}OP = (C_6H_5)_2P\cdot O\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Bei Einw. von Natriumisopropylat auf Diphenylchlorphosphin in Äther (ARBUSOW, Ж. **42**, 408; *C.* **1910** II, 454). — Kp_{17}: 185—189°; Kp_8: 160°. D_0^0: 1,0925. — Gibt beim Erhitzen mit Isopropyljodid auf 115° Isopropyldiphenylphosphinoxyd (s. o.). — Verbindung mit CuI. Nadeln (aus Ligroin). F: 114—115°.

Isobutyldiphenylphosphinoxyd $C_{16}H_{19}OP = [(CH_3)_2CH\cdot CH_2](C_6H_5)_2PO$. *B.* Beim Erhitzen von Isobutyloxydiphenylphosphin (s. u.) mit Isobutyljodid auf 120° (ARBUSOW, Ж. **42**, 411; *C.* **1910** II, 454). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 137,5—138°.

Isobutyloxydiphenylphosphin $C_{16}H_{19}OP = (C_6H_5)_2P\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Bei Einw. von Natriumisobutylat auf Diphenylchlorphosphin in Äther (ARBUSOW, Ж. **42**, 410; *C.* **1910** II, 454). — Kp_{11}: 202—203°. D_0^{0}: 1,0311. — Liefert beim Erhitzen mit Isobutyljodid auf 120° Isobutyldiphenylphosphinoxyd (s. o.). — Verbindung mit CuI. Krystalle (aus Ligroin).

Triphenylphosphinoxyd $C_{18}H_{15}OP = (C_6H_5)_3PO$ *(S. 783)*. *B.* Beim Behandeln von Phosphorsäure-phenylester-dichlorid (Ergw. Bd. VI, S. 95) mit Phenylmagnesiumbromid in Äther (MICHAELIS, WEGNER, *B.* **48**, 316). Aus Triphenylphosphin-phenylimid (s. u.) durch Kochen mit verd. Mineralsäuren, durch Einw. von Kohlendioxyd bei 130—140° oder durch Umsetzen mit Phenylisocyanat (STAUDINGER, MEYER, *Helv.* **2**, 644). Beim Einleiten von Kohlendioxyd in geschmolzenes Triphenylphosphin-p-tolylimid (s. u.) (ST., M., *Helv.* **2**, 645). Beim Kochen von „Triphenylphosphin-benzophenon-azin" (S. 424) mit Alkohol (ST., M., *Helv.* **2**, 634). — F: 153° (M., W.), 156° (ST., M., *Helv.* **2**, 644).

Triphenylphosphin-phenylimid $C_{24}H_{20}NP = (C_6H_5)_3P:N\cdot C_6H_5$. Das Molekulargewicht wurde kryoskopisch in Benzol bestimmt. — *B.* Aus Triphenylphosphin und Phenylazid in Äther (STAUDINGER, MEYER, *Helv.* **2**, 643). — Schwach gelbliche Tafeln (aus Äther). F: 131—132°. Leicht löslich in Benzol, sehr schwer in Petroläther. Schwer löslich in verd. Salzsäure und Schwefelsäure. — Liefert beim Kochen mit verd. Mineralsäuren Triphenylphosphinoxyd. Beim Einleiten von Kohlendioxyd in geschmolzenes Triphenylphosphinphenylimid erhält man Triphenylphosphinoxyd und Phenylisocyanat. Beim Kochen mit Schwefelkohlenstoff entstehen Triphenylphosphinsulfid und Phenylsenföl. Gibt mit Phenylisocyanat Triphenylphosphinoxyd, mit Phenylsenföl Triphenylphosphinsulfid.

Triphenylphosphin-p-tolylimid $C_{25}H_{22}NP = (C_6H_5)_3P:N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus Triphenylphosphin und p-Tolyl-azid in Äther (STAUDINGER, MEYER, *Helv.* **2**, 644). — Schwach gelbliche Krystalle (aus Äther). F: 134—135°. — Beim Einleiten von Kohlendioxyd in die geschmolzene Substanz erhält man Triphenylphosphinoxyd und p-Tolylisocyanat. Beim Kochen mit Schwefelkohlenstoff bilden sich Triphenylphosphinsulfid und p-Tolylsenföl.

Triphenylphosphin-asymm.-m-xylylimid $C_{26}H_{24}NP = (C_6H_5)_3P:N\cdot C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Aus Triphenylphosphin und 4-Azido-1.3-dimethyl-benzol [1]) in Äther (STAUDINGER, MEYER, *Helv.* **2**, 645). — Krystalle (aus Äther). F: 130—131°. — Reagiert mit Kohlendioxyd und Schwefelkohlenstoff analog der vorangehenden Verbindung.

„Diäthylphenylphosphin-benzophenon-azin" $C_{23}H_{25}N_2P = (C_2H_5)_2(C_6H_5)P:N\cdot N:C(C_6H_5)_2$. *B.* Aus Diäthylphenylphosphin und Diphenyldiazomethan (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 226) in Äther (STAUDINGER, MEYER, *Helv.* **2**, 632). — Schwach gelbliche Krystalle (aus Äther). F: 113°. — Spaltet bei 160—260° $^1/_2$ Mol Stickstoff ab. Liefert beim Erhitzen mit verd. Alkohol Diäthylphenylphosphinoxyd und Benzophenonhydrazon. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb und wird beim Verdünnen mit Wasser farblos.

---

[1]) Dargestellt aus asymm. m-Xylidin (BAMBERGER, *A.* **424**, 270; BA., BRUN, *Helv.* **6**, 937).

„Diäthylphenylphosphin-fluorenon-azin" $C_{23}H_{23}N_2P$ = $(C_2H_5)_2(C_6H_5)P:N\cdot N:C<\begin{smallmatrix}C_6H_4\\ |\\ C_6H_4\end{smallmatrix}$. *B.* Aus Diäthylphenylphosphin und 9-Diazo-fluoren (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 252) in Äther + Benzol (STAUDINGER, MEYER, *Helv.* **2**, 629). — Gelbe Krystalle (aus Chloroform + Petroläther). F: 115°. Löslich in Chloroform und Benzol, schwer löslich in Äther und Petroläther. Schwer löslich in verd. Salzsäure und Schwefelsäure. — Zersetzt sich beim Aufbewahren. Spaltet von 220° an Stickstoff ab; beim Erhitzen unter vermindertem Druck auf 175—205° erhält man geringe Mengen Diäthylphenylphosphin. Liefert beim Erwärmen mit verd. Alkohol Fluorenonhydrazon und Diäthylphenylphosphinoxyd. — Löst sich in konz. Salzsäure mit gelber, in konz. Schwefelsäure mit scharlachroter Farbe; die Lösung in Schwefelsäure wird beim Verdünnen mit Wasser farblos. — $C_{23}H_{23}N_2P$ + 2HCl. Hellgelber Niederschlag. Wird von 130° an dunkel; schmilzt unscharf oberhalb 250°.

„Triphenylphosphin-benzophenon-azin" $C_{31}H_{25}N_2P = (C_6H_5)_3P:N\cdot N:C(C_6H_5)_2$. *B.* Aus Triphenylphosphin und Diphenyldiazomethan (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 226) in Äther + Petroläther (STAUDINGER, MEYER, *Helv.* **2**, 633). — Fast farblose Krystalle (aus Chloroform + Äther). F: 173° (Zers.). Schwer löslich in Äther und Petroläther, ziemlich leicht in Benzol und Chloroform. — Spaltet beim Erhitzen auf 185—195° Stickstoff ab unter Bildung von „Triphenylphosphin-diphenylmethylen" $(C_6H_5)_3P:C(C_6H_5)_2$ (S. 422) und Diphenylketazin (ST., M., *Helv.* **2**, 622, 641). Liefert beim Kochen mit Alkohol Triphenylphosphinoxyd und Benzophenonhydrazon. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe. — Dihydrochlorid. Nicht rein erhalten. Krystalle. F: ca. 185° (Zers.). Schwer löslich in Benzol.

„Triphenylphosphin-fluorenon-azin" $C_{31}H_{23}N_2P = (C_6H_5)_3P:N\cdot N:C<\begin{smallmatrix}C_6H_4\\ |\\ C_6H_4\end{smallmatrix}$. Das Molekulargewicht wurde kryoskopisch in Benzol bestimmt. — *B.* Aus Triphenylphosphin und 9-Diazo-fluoren (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 252) in Benzol (STAUDINGER, MEYER, *Helv.* **2**, 627). — Gelbe Krystalle (aus Benzol). F: 209—210° (Zers.). Unlöslich in verdünnter und konzentrierter Salzsäure und verd. Schwefelsäure. — Spaltet bei 220° fast allen Stickstoff ab. Bleibt beim Kochen mit Alkohol unverändert. — Löst sich mit orangeroter Farbe in konz. Schwefelsäure. — $C_{31}H_{23}N_2P$ + 2HCl. Beginnt bei 193° zu sintern. Spaltet leicht Chlorwasserstoff ab.

„Triphenylphosphin-glyoxylester-azin" $C_{22}H_{21}O_2N_2P = (C_6H_5)_3P:N\cdot N:CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Triphenylphosphin und Diazoessigester (Ergw. Bd. III/IV, S. 211) in Äther (STAUDINGER, MEYER, *Helv.* **2**, 634). — Krystalle (aus Äther + Benzol). F: 113—114°. Unlöslich in Äther.

Äthyldiphenylphosphinsulfid $C_{14}H_{15}SP = (C_2H_5)(C_6H_5)_2PS$. *B.* Beim Erhitzen von Äthylmercaptodiphenylphosphin (s. u.) mit Äthyljodid auf 100°, neben anderen Produkten (ARBUSOW, Ж. **42**, 551; *C.* **1910 II**, 1373). — Tafeln (aus Äther). F: 65,5—66°. Löslich in Äther, Äthylbromid und Chloroform.

Äthylmercaptodiphenylphosphin $C_{14}H_{15}SP = (C_6H_5)_2P\cdot S\cdot C_2H_5$. *B.* Bei Einw. von Natriumäthylmercaptid auf Diphenylchlorphosphin (S. 421) in Äther (ARBUSOW, Ж. **42**, 550; *C.* **1910 II**, 1373). — Kp_{13}: 196,5—197°. D_0^0: 1,1330. — Gibt beim Erhitzen mit Äthyljodid auf 100° Äthyldiphenylphosphinsulfid (s. o.) und Diäthyldiphenylphosphoniumjodid (S. 420). — Gibt mit Cuprojodid eine krystallinische Additionsverbindung.

Propyldiphenylphosphinsulfid $C_{15}H_{17}SP = (C_2H_5\cdot CH_2)(C_6H_5)_2PS$. *B.* Beim Erwärmen von Propylmercaptodiphenylphosphin (s. u.) mit Propyljodid auf 90° (ARBUSOW, Ж. **42**, 560; *C.* **1910 II**, 1373). — Tafeln (aus Alkohol). F: 97—98°.

Propylmercaptodiphenylphosphin $C_{15}H_{17}SP = (C_6H_5)_2P\cdot S\cdot CH_2\cdot C_2H_5$. *B.* Bei Einw. von Natriumpropylmercaptid auf Diphenylchlorphosphin in Äther (ARBUSOW, Ж. **42**, 560; *C.* **1910 II**, 1373). — Wurde nicht rein dargestellt. Kp_{28}: 229—230°. — Liefert beim Erwärmen mit Propyljodid auf 90° Propyldiphenylphosphinsulfid (s. o.).

Isobutyldiphenylphosphinsulfid $C_{16}H_{19}SP = [(CH_3)_2CH\cdot CH_2](C_6H_5)_2PS$. *B.* Beim Erhitzen von Isobutylmercaptodiphenylphosphin (s. u.) mit Isobutyljodid auf 110—115° (ARBUSOW, Ж. **42**, 556; *C.* **1910 II**, 1373). — Tafeln (aus Methanol). F: 80—81°.

Isobutylmercaptodiphenylphosphin $C_{16}H_{19}SP = (C_6H_5)_2P\cdot S\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Bei Einw. von Natriumisobutylmercaptid auf Diphenylchlorphosphin in Äther (ARBUSOW, Ж. **42**, 555; *C.* **1910 II**, 1373). — Kp: 200,5—201°. D_0^0: 1,0892. — Liefert beim Erhitzen mit Isobutyljodid auf 110—115° Isobutyldiphenylphosphinsulfid (s. o.); bei 80° bilden sich daneben geringe Mengen Diisobutyldiphenylphosphoniumjodid (S. 420). — Gibt mit Cuprojodid eine krystallinische Additionsverbindung.

Isoamyldiphenylphosphinsulfid $C_{17}H_{21}SP = (C_5H_{11})(C_6H_5)_2PS$. *B.* Beim Erhitzen von Isoamylmercaptodiphenylphosphin (s. u.) mit Isoamyljodid auf 120° (ARBUSOW, Ж. 42, 558; *C.* 1910 II, 1373). — Tafeln (aus Petroläther). F: 63,5°. Kp_9: 230—240°. Leicht löslich in Äther, Benzol und Chloroform.

Isoamylmercaptodiphenylphosphin $C_{17}H_{21}SP = (C_6H_5)_2P\cdot S\cdot C_5H_{11}$. *B.* Bei Einw. von Natriumisoamylmercaptid auf Diphenylchlorphosphin in Äther (ARBUSOW, Ж. 42, 558; *C.* 1910 II, 1373). — Kp_{12}: 219—220°. D_0^{17}: 1,0645. — Liefert beim Erhitzen mit Isoamyljodid auf 120° Isoamyldiphenylphosphinsulfid (s. o.).

Triphenylphosphinsulfid $C_{18}H_{15}SP = (C_6H_5)_3PS$ *(S. 784)*. *B.* Bei Einw. von Phenylmagnesiumbromid auf Phosphorsulfochlorid in Äther unter Kühlung (STRECKER, GROSSMANN, *B.* 49, 74). Aus Triphenylphosphin-phenylimid (S. 423) bei kurzem Kochen mit Schwefelkohlenstoff oder beim Erwärmen mit Phenylsenföl (STAUDINGER, MEYER, *Helv.* 2, 644). Neben Thiobenzophenon beim Erhitzen von „Triphenylphosphin-diphenylmethylen“ $(C_6H_5)_3P:C(C_6H_5)_2$ (S. 422) mit Schwefel in Schwefelkohlenstoff (STAU., M., *Helv.* 2, 642). — Nadeln (aus Alkohol oder Äther). F: 158° (STAU., M.), 161° (STR., G.). Schwer löslich in Alkohol und Äther (STR., G.).

2. **Benzylhydroxyphosphin, Benzylphosphinoxyd** $C_7H_9OP = C_6H_5\cdot CH_2\cdot PH\cdot OH$ bezw. $C_6H_5\cdot CH_2\cdot PH_2O$.

Diphenylbenzylphosphinoxyd $C_{19}H_{17}OP = (C_6H_5)_2(C_6H_5\cdot CH_2)PO$ *(S. 786)*. *B.* Bei Einw. von Natriumbenzylat auf Diphenylchlorphosphin (S. 421) in Toluol (ARBUSOW, Ж. 42, 414; *C.* 1910 II, 453). — Nadeln (aus Alkohol). F: 192—193°.

Tribenzylphosphinsulfid $C_{21}H_{21}SP = (C_6H_5\cdot CH_2)_3PS$ *(S. 787)*. *B.* Aus Benzylmagnesiumchlorid und Phosphorsulfochlorid in Äther unter starker Kühlung (STRECKER, GROSSMANN, *B.* 49, 74). — Nadeln (aus Chloroform). F: 274°.

3. Verbindungen, die die Gruppe PO_2H_2 enthalten[1].

A. Phosphinigsäuren der Kohlenwasserstoffe.

1. Monophosphinigsäuren $C_nH_{2n-5}O_2P$.

1. **Benzolphosphinigsäure, Phenylphosphinigsäure** $C_6H_7O_2P = C_6H_5\cdot P(OH)_2$ bezw. $C_6H_5\cdot PH(:O)\cdot OH$.

Methylphenylphosphinsäure $C_7H_9O_2P = (CH_3)(C_6H_5)PO\cdot OH$ *(S. 791)*. *B.* Zur Bildung vgl. POPE, GIBSON, *Soc.* 101, 740. — F: 133—134°. — Salz des l-Menthylamins $C_7H_9O_2P + C_{10}H_{21}N$. Nadeln (aus Essigester + Alkohol). F: 188—189°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwerer in Essigester, schwer in Aceton. $[\alpha]_D^{15}$: —22,4° (Wasser; c = 0,8). Rotationsdispersion in Wasser: P., G. — Salz des l-1-Oxy-hydrindamins-(2) $C_7H_9O_2P + C_9H_{11}ON$. Nadeln (aus Essigester + Alkohol). Beginnt bei 175° sich zu zersetzen und schmilzt dann. Sehr leicht löslich in Alkohol und Wasser, fast unlöslich in Essigester. $[\alpha]_D^{17}$: —19,7° (Wasser; c = 0,8). Rotationsdispersion in Wasser: P., G. — Salz des dl-1-Oxy-hydrindamins-(2) $C_7H_9O_2P + C_9H_{11}ON$. Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei etwa 170°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Essigester und Aceton. — Cinchoninsalz $C_7H_9O_2P + C_{19}H_{22}ON_2 + 2H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Schmilzt unscharf bei 170—172°. Sehr leicht löslich in Alkohol und heißem Benzol, schwer in Essigester. $[\alpha]_D^{17}$: +127° (Wasser; c = 0,9). Rotationsdispersion in Wasser: P., G. — Cinchonidinsalz $C_7H_9O_2P + C_{19}H_{22}ON_2 + 4H_2O$. Prismen (aus Wasser). F: 154°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Benzol und siedendem Wasser,

[1]) Für die Säuren der Phosphor-, Arsen- und Antimongruppe hat sich in der Literatur noch keine allgemein angenommene Nomenklatur herausgebildet. Die oben gegebenen Namen sind so ausgewählt worden, daß sie sich möglichst eng an die Literatur anschließen und keinen Anlaß zu Mißverständnissen geben können. Für die Verbindungen vom Typus $R\cdot PO_3H_2$ (S. 427 u. ff.) ist in Analogie zu der in der angelsächsischen Literatur seit langem üblichen, sehr zweckmäßigen Bezeichnung „Arsonsäuren“ die Benennung als „Phosphonsäuren“ adoptiert worden.

schwer in Essigester und kaltem Wasser. $[\alpha]_D^{17,5}$: —70,5° (Wasser; c = 0,9). Rotationsdispersion in Wasser: P., G. — Chininsalz $C_7H_9O_2P + C_{20}H_{24}O_2N_2 + 4H_2O$. Krystalle (aus Wasser). Schmilzt wasserfrei bei 164—166°, wasserhaltig von 85° an. Leicht löslich in Alkohol, heißem Essigester und Wasser, schwer in kaltem Wasser. $[\alpha]_D^{15}$: —114° (Wasser; c = 0,7). Rotationsdispersion in Wasser: P., G.

Äthylphenylphosphinsäure $C_8H_{11}O_2P = (C_2H_5)(C_6H_5)PO \cdot OH$. *B.* Beim Verseifen des Äthylesters (s. u.) mit Salzsäure bei 150° (ARBUSOW, Ж. **42**, 417; *C.* **1910 II**, 453). — Tafeln (aus Äther). F: 79—80°. — Das Bariumsalz ist in kaltem Wasser leichter löslich als in heißem.

Äthylphenylphosphinsäureäthylester $C_{10}H_{15}O_2P = (C_2H_5)(C_6H_5)PO \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Aufbewahren von Phenylphosphinsäurediäthylester $C_6H_5 \cdot P(O \cdot C_2H_5)_2$ mit Äthyljodid (ARBUSOW, Ж. **42**, 416; *C.* **1910 II**, 453). — Kp_{16}: 162—164°.

Diphenylphosphinsäure $C_{12}H_{11}O_2P = (C_6H_5)_2PO \cdot OH$ *(S. 791)*. *B.* In geringer Menge neben anderen Produkten bei der Einw. von Natriumäthylat, Natriumisobutylat (ARBUSOW, Ж. **42**, 404, 411; *C.* **1910 II**, 454) oder Natriumäthylmercaptid (A., Ж. **42**, 551; *C.* **1910 II**, 1373) auf Diphenylchlorphosphin in Äther unter Luftzutritt. Beim Umsetzen von Phosphorsäure-dichlorid-piperidid $C_5H_{10}N \cdot POCl_2$ (Syst. No. 3038) mit Phenylmagnesiumbromid in Äther und Erhitzen des erhaltenen Öls mit konz. Salzsäure (MICHAELIS, WEGNER, *B.* **48**, 317). — Krystalle (aus Alkohol). F: 191° (M., W.), 195—196° (A., Ж. **42**, 406; *C.* **1910 II**, 454).

Diphenylphosphinsäure-isopropylester $C_{15}H_{17}O_2P = (C_6H_5)_2PO \cdot O \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* In geringer Menge neben Isopropyloxydiphenylphosphin (S. 423) bei Einw. von Natriumisopropylat auf Diphenylchlorphosphin in Äther bei Luftzutritt (ARBUSOW, Ж. **42**, 409; *C.* **1910 II**, 453). — Nadeln (aus Äther). F: 95—96°.

Diphenylphosphinsäure-isobutylester $C_{16}H_{19}O_2P = (C_6H_5)_2PO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* In geringer Menge neben anderen Produkten bei der Einw. von Natriumisobutylat auf Diphenylchlorphosphin in Äther bei Luftzutritt (ARBUSOW, Ж. **42**, 410; *C.* **1910 II**, 453). — Krystalle (aus Alkohol oder Äther). F: 77°.

Diphenylthiophosphinsäure-S-äthylester $C_{14}H_{15}OSP = (C_6H_5)_2PO \cdot S \cdot C_2H_5$. *B.* In geringer Menge neben Äthylmercaptodiphenylphosphin (S. 424) und anderen Produkten bei der Einw. von Natriumäthylmercaptid auf Diphenylchlorphosphin in Äther bei Luftzutritt (ARBUSOW, Ж. **42**, 551; *C.* **1910 II**, 1373). — Prismen (aus Äther). F: 72—73.

2. Phosphinigsäuren $C_7H_9O_2P$.

1. ***1-Methyl-benzol-phosphinigsäure-(4), p-Toluolphosphinigsäure, p-Tolylphosphinigsäure*** $C_7H_9O_2P = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot P(OH)_2$ bezw. $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot PH(:O) \cdot OH$.

Di-p-tolylphosphinsäure $C_{14}H_{15}O_2P = (CH_3 \cdot C_6H_4)_2PO \cdot OH$ *(S. 795)*. *B.* Beim Behandeln von Phosphorsäure-dichlorid-piperidid $C_5H_{10}N \cdot POCl_2$ (Syst. No. 3038) mit p-Tolylmagnesiumbromid in Äther und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit konz. Salzsäure (MICHAELIS, WEGNER, *B.* **48**, 317). — F: 130—132°.

2. ***1-Methyl-benzol-phosphinigsäure-(1¹), Toluol-ω-phosphinigsäure, Benzylphosphinigsäure*** $C_7H_9O_2P = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot P(OH)_2$ bezw. $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot PH(:O) \cdot OH$.

Dibenzylphosphinsäure $C_{14}H_{15}O_2P = (C_6H_5 \cdot CH_2)_2PO \cdot OH$ *(S. 796)*. *B.* Beim Behandeln von Phosphorsäure-dichlorid-piperidid $C_5H_{10}N \cdot POCl_2$ (Syst. No. 3038) mit Benzylmagnesiumbromid in Äther und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit konz. Salzsäure (MICHAELIS, WEGNER, *B.* **48**, 317). — F: 180°.

Dibenzylthiophosphinsäure, „Dibenzylhydroxyphosphinsulfid" $C_{14}H_{15}OSP = (C_6H_5 \cdot CH_2)_2PS \cdot OH$. *B.* Neben Tribenzylphosphinsulfid bei der Einw. von Phosphorsulfochlorid auf Benzylmagnesiumchlorid in Äther (STRECKER, GROSSMANN, *B.* **49**, 75). — Blättchen (aus Eisessig). F: 171°. Löslich in Chloroform, Methanol, Alkohol und Eisessig, leicht löslich in Benzol und Äther. Löslich in Natronlauge und siedender Sodalösung.

2. Monophosphinigsäuren $C_nH_{2n-21}O_2P$.

Triphenylmethan-α-phosphinigsäure $C_{19}H_{17}O_2P = (C_6H_5)_3C \cdot P(OH)_2$ bezw. $(C_6H_5)_3C \cdot PH(:O) \cdot OH$. *B.* Beim Erwärmen von Triphenylcarbinol mit Natriumhypophosphit in Eisessig-Schwefelsäure auf 60° (FOSSE, *C. r.* **150**, 179; *Bl.* [4] 7, 232). — Krystalle (aus Alkohol).

B. Phosphinigsäuren der Oxo-Verbindungen.

Bis-[d-campheryl-(3)]-phosphinsäure, Dicampherylphosphinsäure $C_{20}H_{31}O_4P$ = $C_8H_{14}<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH\cdot PO(OH)\cdot HC}{CO \qquad\qquad OC}>C_8H_{14}$. *B.* Beim Behandeln von Natriumcampher mit Phosphortrichlorid in Toluol und Zerlegen des Reaktionsprodukts mit Wasser und Natronlauge (MORGAN, MOORE, *Soc.* **97**, 1699). — Krystalle (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 283°. Schwer löslich in Wasser, Äther und Petroläther, leicht in warmem Benzol, Chloroform und Alkohol. $[\alpha]_D^{20}$: +151° (Chloroform; c = 2,4). — Zerfällt beim Erhitzen mit Natriumhydroxyd in Campher und Phosphorsäure. — $NH_4C_{20}H_{30}O_4P$ + aq. Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $LiC_{20}H_{30}O_4P + 2H_2O$. Nadeln. Ist in heißem Wasser schwerer löslich als in kaltem. — $NaC_{20}H_{30}O_4P$ + aq. Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Cu(C_{20}H_{30}O_4P)_2$. Blauer amorpher Niederschlag. Unlöslich in Wasser. Leicht löslich in wäßr. Ammoniak. — $AgC_{20}H_{30}O_4P$. Nadeln. Wird am Licht dunkel. — $Cd(C_{20}H_{30}O_4P)_2$. Amorpher Niederschlag. Unlöslich in Wasser. — $Pb(C_{20}H_{30}O_4P)_2$. Amorpher Niederschlag.

C. Phosphinigsäuren der Amine.

4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydrylphosphinigsäure $C_{17}H_{23}O_2N_2P$ = $[(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2CH\cdot P(OH)_2$ bezw. $[(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2CH\cdot PH(:O)\cdot OH$. *B.* Beim Behandeln von 4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydrol mit unterphosphoriger Säure in siedendem Alkohol, neben 4.4'-Bis-dimethylamino-diphenylmethan (FOSSE, *C. r.* **150**, 179; *Bl.* [4] **7**, 233). — Krystalle (aus Benzol + Alkohol). Schmilzt im auf 110° erhitzten Trockenschrank und erstarrt beim Abkühlen zu einer glasigen Masse. — Reduziert alkoh. Silbernitrat-Lösung in der Hitze.

4. Verbindungen, die die Gruppe PO_3H_2 enthalten[1].

A. Phosphonsäuren der Kohlenwasserstoffe.

Monophosphonsäuren $C_nH_{2n-5}O_3P$.

1. **Benzolphosphonsäure, Phenylphosphonsäure** (Phosphenylsäure) $C_6H_7O_3P = C_6H_5\cdot PO(OH)_2$ *(S. 803)*. — Anilinsalz $C_6H_7O_3P + C_6H_7N$. *B.* Aus „Phenyloxyphosphazobenzol" (S. 429) beim Kochen mit Wasser (MICHAELIS, *A.* **407**, 327). — Nadeln. F: 212°.

Phenylphosphonsäure-dichlorid, „Phenyloxychlorphosphin" $C_6H_5OCl_2P = C_6H_5\cdot POCl_2$ *(S. 804)*. *B.* {Beim Leiten von trocknem Schwefeldioxyd ..... *A.* **181**, 297}; vgl. a. MICHAELIS, *A.* **407**, 318). — Gibt beim Erhitzen mit salzsaurem Anilin in Xylol „Phenyloxyphosphazobenzol" (S. 429). Bei langsamem Erhitzen mit salzsaurem p-Toluidin und Xylol bis auf 200° entsteht „Phenyloxyphosphazo-p-toluol" (S. 429); bei raschem Erhitzen wurde einmal Phenylphosphonsäure-di-p-toluidid erhalten.

Phenylorthophosphonsäure-dichlorid-dibromid $C_6H_5Cl_2Br_2P = C_6H_5\cdot PCl_2Br_2$ *(S. 804)*. *B.* Aus Phenyldichlorphosphin und Brom oder aus Phenyldibromphosphin und Chlor in Tetrachlorkohlenstoff-Lösung (MEISENHEIMER, *A.* **397**, 299). — Beginnt bei 140° bis 160° zu sublimieren. F: 209°.

Phenylphosphonsäure-äthylester-anilid $C_{14}H_{16}O_2NP = C_6H_5\cdot PO(O\cdot C_2H_5)\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von „Phenyloxyphosphazobenzol" (S. 429) mit Alkohol (MICHAELIS, *A.* **407**, 330). — Hygroskopisches Pulver. Schmilzt gegen 105°.

Phenylphosphonsäure-dianilid $C_{18}H_{17}ON_2P = C_6H_5\cdot PO(NH\cdot C_6H_5)_2$ *(S. 805)*. *B.* Beim Erhitzen von „Phenyloxyphosphazobenzol" (S. 429) mit Anilin auf 130—150° (MICHAELIS, *A.* **407**, 324).

[1]) Bisher als Phosphinsäuren bezeichnet. Zu der jetzt eingeführten Bezeichnung „Phosphonsäuren" vgl. Anm. 1 auf S. 425.

Phenylphosphonsäure-anilid-p-toluidid $C_{19}H_{19}ON_2P = C_6H_5 \cdot PO(NH \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von „Phenyloxyphosphazobenzol" (S. 429) mit p-Toluidin auf 130—150° (MICHAELIS, *A.* **407**, 324). — Nadeln. F: 200°.

Phenylphosphonsäure-di-p-toluidid $C_{20}H_{21}ON_2P = C_6H_5 \cdot PO(NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Eintragen von 1 Mol Phenylphosphonsäuredichlorid in 4 Mol geschmolzenes p-Toluidin (JUNKER, Dissertation [Rostock 1896], S. 18). Wurde einmal bei raschem Erhitzen von Phenylphosphonsäuredichlorid mit salzsaurem p-Toluidin und Xylol auf 200° erhalten (MICHAELIS, *A.* **407**, 323). — Nadeln (aus Alkohol). F: 223° (J.). Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Aceton, schwer in heißem Chloroform, Äther, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff, fast unlöslich in Wasser (J.). Fast unlöslich in verd. Salzsäure und verd. Natronlauge (J.).

2. **Toluol-phosphonsäure-(4), p-Toluolphosphonsäure, p-Tolylphosphonsäure** $C_7H_9O_3P = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot PO(OH)_2$ *(S. 809)*. — Anilinsalz $C_7H_9O_3P + C_6H_7N$. *B.* Bei längerem Kochen von „p-Tolyloxyphosphazobenzol" (S. 429) mit stark verdünnter Natronlauge oder beim Kochen von p-Tolylphosphonsäure-monoanilid mit Wasser (MICHAELIS, *A.* **407**, 329). Nadeln. F: 203°. Leicht löslich in Alkohol und heißem Wasser. — p-Toluidinsalz $C_7H_9O_3P + C_7H_9N$. *B.* Bei längerem Kochen von „p-Tolyloxyphosphazo-p-toluol" (S. 430) mit Wasser (MICHAELIS, *A.* **407**, 330). Nadeln. F: 216°.

p-Tolylphosphonsäure-monoanilid $C_{13}H_{14}O_2NP = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot PO(OH) \cdot NH \cdot C_6H_5$ *(S. 810)*. *B.* Beim Kochen von „p-Tolyloxyphosphazobenzol" (S. 429) mit stark verdünnter Natronlauge (MICHAELIS, *A.* **407**, 329). — Liefert beim Kochen mit Wasser das Anilinsalz der p-Tolylphosphonsäure.

p-Tolylphosphonsäure-mono-[N-acetyl-anilid] $C_{15}H_{16}O_3NP = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot PO(OH) \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von „p-Tolyloxyphosphazobenzol" (S. 429) mit Essigsäureanhydrid (MICHAELIS, *A.* **407**, 331). — Blättchen (aus Wasser). F: 162°. Leicht löslich in heißem Wasser.

p-Tolylphosphonsäure-methylester-anilid $C_{14}H_{16}O_2NP = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot PO(O \cdot CH_3) \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von „p-Tolyloxyphosphazobenzol" (S. 429) mit Methanol (MICHAELIS, *A.* **407**, 331). — F: 65°.

p-Tolylphosphonsäure-äthylester-p-toluidid $C_{16}H_{20}O_2NP = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot PO(O \cdot C_2H_5) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von „p-Tolyloxyphosphazo-p-toluol" (S. 430) mit Alkohol (MICHAELIS, *A.* **407**, 330). — Sehr hygroskopisches Pulver. F: 53°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

p-Tolylphosphonsäure-dianilid $C_{19}H_{19}ON_2P = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot PO(NH \cdot C_6H_5)_2$ *(S. 810)*. *B.* Beim Erhitzen von „p-Tolyloxyphosphazobenzol" (S. 429) mit Anilin auf 130—150° (MICHAELIS, *A.* **407**, 325).

p-Tolylphosphonsäure-anilid-p-toluidid $C_{20}H_{21}ON_2P = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot PO(NH \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von „p-Tolyloxyphosphazo-p-toluol" (S. 430) mit Anilin (MICHAELIS, *A.* **407**, 325). — Nadeln. F: 221°.

p-Tolylphosphonsäure-di-p-toluidid $C_{21}H_{23}ON_2P = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot PO(NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3)_2$ *(S. 810)*. *B.* Beim Erhitzen von „p-Tolyloxyphosphazo-p-toluol" (S. 430) mit p-Toluidin (MICHAELIS, *A.* **407**, 325).

P.P'-Phenylimino-bis-[p-tolylphosphonsäure]-monoanilid $C_{26}H_{26}O_3N_2P_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot PO(NH \cdot C_6H_5) \cdot N(C_6H_5) \cdot PO(OH) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Bei schwachem Erwärmen von „p-Tolyloxyphosphazobenzol" (S. 429) mit sehr verd. Natronlauge (MICHAELIS, *A.* **407**, 328). — Krystallpulver. F: 152°. — Geht beim Kochen mit Wasser in das Anilinsalz der p-Tolylphosphonsäure über.

B. Phosphonsäuren der Oxo-Verbindungen.

α-Phenyl-β-benzoyl-äthanphosphonsäure, α-Phenyl-β-benzoyl-äthylphosphonsäure $C_{15}H_{15}O_4P = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot PO(OH)_2$. *B.* Durch längere Einw. von Phosphortrichlorid auf Benzalacetophenon in Eisessig (CONANT, *Am. Soc.* **39**, 2683; vgl. CON., COOK, *Am. Soc.* **42**, 834). — Krystalle + aq (aus Äther oder verd. Alkohol). F: 116°.

α-Phenyl-β-cinnamoyl-äthanphosphonsäure, α-Phenyl-β-cinnamoyl-äthylphosphonsäure $C_{17}H_{17}O_4P = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot PO(OH)_2$. *B.* Durch mehrstündige Einw. von Phosphortrichlorid auf Dibenzalaceton in Eisessig (CONANT, *Am. Soc.* **39**, 2684; vgl. CON., COOK, *Am. Soc.* **42**, 834). — Krystalle + aq (aus verd. Alkohol). Verliert das Krystallwasser bei 108°.

C. Phosphonsäuren der Oxy-oxo-Verbindungen.

α-[4-Methoxy-phenyl]-β-benzoyl-äthanphosphonsäure, α-[4-Methoxy-phenyl]-β-benzoyl-äthylphosphonsäure $C_{16}H_{17}O_5P = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)\cdot PO(OH)_2$. *B.* Bei längerer Einw. von Phosphortrichlorid auf Anisalacetophenon in Eisessig (CONANT, *Am. Soc.* **39**, 2681; vgl. CON., COOK, *Am. Soc.* **42**, 830, 834). — Nädelchen (aus verd. Alkohol). F: 189°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in siedendem Wasser, fast unlöslich in Äther.

Oxim $C_{16}H_{18}O_5NP = C_6H_5\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)\cdot PO(OH)_2$. Krystalle. F: 156° (geringe Zersetzung) (CONANT, *Am. Soc.* **39**, 2683). Löslich in verd. Salzsäure.

5. C-Phosphor-Verbindungen, deren funktionelle Gruppe Phosphor und Stickstoff enthält.

„Phenyloxyphosphazobenzol" $C_{24}H_{20}O_2N_2P_2 = C_6H_5\cdot PO\!<\!{N(C_6H_5) \atop N(C_6H_5)}\!>\!PO\cdot C_6H_5$. Das Mol.-Gew. wurde ebullioskopisch in Chloroform bestimmt (MICHAELIS, *A.* **407**, 319). — *B.* Beim Erhitzen von Phenylphosphonsäuredichlorid (S. 427) mit salzsaurem Anilin und Xylol bis auf 200° (M., *A.* **407**, 317). Durch Destillation von Phenylphosphonsäure-dianilid unter 20 mm Druck (M., *A.* **407**, 320). — Prismen (aus Chloroform oder Benzol). F: 290°. Destilliert unter vermindertem Druck unzersetzt oberhalb 360°. Ziemlich leicht löslich in heißem Chloroform, schwerer in heißem Benzol, unlöslich in Äther und Petroläther. — Beim Erhitzen in wasserhaltigem Benzol entsteht anscheinend ein Gemisch von P.P'-Phenyl-imino-bis-phenylphosphonsäure-monoanilid $C_6H_5\cdot PO(OH)\cdot N(C_6H_5)\cdot PO(C_6H_5)\cdot NH\cdot C_6H_5$ (nicht isoliert) und Phenylphosphonsäure-monoanilid, das beim Aufbewahren in verd. Ammoniak in das Anilinsalz der Phenylphosphonsäure übergeht; beim Erhitzen mit Wasser auf 150° erhält man sofort das Anilinsalz der Phenylphosphonsäure (M., *A.* **407**, 326). Beim Kochen mit Alkohol entsteht Phenylphosphonsäure-äthylester-anilid (M., *A.* **407**, 330). Phenyloxyphosphazobenzol liefert beim Erhitzen mit Anilin auf 130—150° Phenylphosphonsäuredianilid (S. 427); analog entsteht beim Erhitzen mit p-Toluidin Phenylphosphonsäure-anilid-p-toluidid (S. 428), mit Piperidin Phenylphosphonsäure-anilid-piperidid (Syst. No. 3038) (M., *A.* **407**, 324).

„Phenyloxyphosphazo-o-toluol" $C_{26}H_{24}O_2N_2P_2 = C_6H_5\cdot PO\!<\!{N(C_6H_4\cdot CH_3) \atop N(C_6H_4\cdot CH_3)}\!>\!PO\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Phenylphosphonsäuredichlorid mit salzsaurem o-Toluidin und Xylol bis auf 200° (MICHAELIS, *A.* **407**, 323). — F: 291°.

„Phenyloxyphosphazo-p-toluol" $C_{26}H_{24}O_2N_2P_2 = C_6H_5\cdot PO\!<\!{N(C_6H_4\cdot CH_3) \atop N(C_6H_4\cdot CH_3)}\!>\!PO\cdot C_6H_5$. *B.* Bei langsamem Erhitzen von Phenylphosphonsäuredichlorid mit salzsaurem p-Toluidin und Xylol bis auf 200° (MICHAELIS, *A.* **407**, 322). — Krystallpulver (aus Chloroform + Äther). F: 380°. Leicht löslich in Chloroform, schwer in Benzol.

„Phenyloxyphosphazopseudocumol" $C_{30}H_{32}O_2N_2P_2 = C_6H_5\cdot PO\!<\!{N[C_6H_2(CH_3)_3] \atop N[C_6H_2(CH_3)_3]}\!>\!PO\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Phenylphosphonsäuredichlorid mit salzsaurem Pseudocumidin und Xylol (MICHAELIS, *A.* **407**, 324). — Prismen (aus Benzol). F: 280°.

„p-Tolyloxyphosphazobenzol" $C_{26}H_{24}O_2N_2P_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot PO\!<\!{N(C_6H_5) \atop N(C_6H_5)}\!>\!PO\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. Das Mol.-Gew. wurde ebullioskopisch in Chloroform bestimmt (MICHAELIS, *A.* **407**, 321). — *B.* Beim Erhitzen von p-Tolylphosphonsäure-dichlorid mit salzsaurem Anilin und Xylol (M., *A.* **407**, 321). — Tafeln (aus Benzol). F: 273°. Destilliert unter vermindertem Druck unzersetzt und schmilzt dann bei 280°. Ziemlich leicht löslich in heißem Benzol, leicht in Chloroform, unlöslich in Äther und Petroläther.

„p-Tolyloxyphosphazo-o-toluol" $C_{28}H_{28}O_2N_2P_2 = (p)CH_3\cdot C_6H_4\cdot PO\!<\!{N[C_6H_4\cdot CH_3(o)] \atop N[C_6H_4\cdot CH_3(o)]}\!>\!PO\cdot C_6H_4\cdot CH_3(p)$. *B.* Beim Erhitzen von p-Tolyl-phosphonsäuredichlorid mit salzsaurem o-Toluidin und Xylol (MICHAELIS, *A.* **407**, 323). — Pulver (aus Benzol + Petroläther). F: 262°. Ziemlich leicht löslich in Benzol.

„p-Tolyloxyphosphazo-p-toluol" $C_{28}H_{28}O_2N_2P_2$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot PO < ^{N(C_6H_4 \cdot CH_3)}_{N(C_6H_4 \cdot CH_3)} > PO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von p-Tolylphosphonsäuredichlorid mit salzsaurem p-Toluidin und Xylol (MICHAELIS, *A.* **407**, 323). Bei der Destillation von p-Tolylphosphonsäure-di-p-toluidid unter 20 mm Druck (M.). — Krystallpulver. F: 312°. — Verhält sich wie Phenyloxyphosphazobenzol (S. 429).

XXIII. C-Arsen-Verbindungen.

1. Arsine.

(Verbindungen vom Typus $R \cdot AsH_2$.)

A. Arsinoderivate der Kohlenwasserstoffe.

Monoarsine $C_nH_{2n-5}As$.

1. **Arsinobenzol, Phenylarsin** $C_6H_7As = C_6H_5 \cdot AsH_2$ *(S. 826)*. *B.* Durch elektrolytische Reduktion von Phenylarsonsäure in wäßrig-alkoholischer Salzsäure (FICHTER, ELKIND, *B.* **49**, 245). {Durch Zutropfen von Salzsäure .... (PALMER, DEHN, *B.* **34**, 3598}; KAHN, *Ch. Z.* **36**, 1099). — Kp_2: 36°; Kp_{10}: 50° (K.); Kp_{14}: 55° (F., E.). Greift die Haut stark an (K.).

Dimethylphenylarsin $C_8H_{11}As = C_6H_5 \cdot As(CH_3)_2$ *(S. 826)*. *B.* Durch Einw. von Methylmagnesiumjodid auf Phenylarsendichlorid in Äther oder besser in Petroläther (WINMILL, *Soc.* **101**, 723). Durch Destillation von Trimethylphenylarsoniumhydroxyd mit Wasserdampf (W., *Soc.* **101**, 719). — Liefert beim Behandeln mit Brom in Petroläther je nach den Bedingungen Dimethylphenylarsindibromid oder Dimethylphenylarsintetrabromid (S. 437). Gibt mit diazotierter Anthranilsäure eine rote Lösung; auch mit anderen Diazoniumsalz-Lösungen entstehen farbige Lösungen.

Trimethylphenylarsoniumhydroxyd $C_9H_{15}OAs = C_6H_5 \cdot As(CH_3)_3 \cdot OH$ *(S. 826)*. *B.* Beim Erhitzen von Arsenobenzol mit Methyljodid auf 100° erhält man ein Gemisch aus Jodid und Perjodid (s. u.) (BERTHEIM, *B.* **47**, 273; STEINKOPF, SCHWEN, *B.* **54**, 1452). — Trimethylphenylarsoniumhydroxyd liefert bei der Destillation mit Wasserdampf Dimethylphenylarsin und geringe Mengen anderer Produkte (WINMILL, *Soc.* **101**, 719). Verhalten des Jodids beim Erhitzen im Einschlußrohr auf 400°: W. — Jodid $C_9H_{14}As \cdot I$. Prismen (aus Alkohol). F: 248—248,5° (B.), 248° (Zers.; beim Erhitzen im offenen Rohr) (W.). — Perjodid $C_9H_{14}As \cdot I + 2I$. Braune Nadeln (aus Alkohol). F: 103° (ST., SCH., *B.* **54**, 1453, 1458). Leicht löslich in Aceton und heißem Alkohol, unlöslich in Wasser, Äther und Petroläther.

Diäthylphenylarsin $C_{10}H_{15}As = C_6H_5 \cdot As(C_2H_5)_2$ *(S. 826)*. *B.* Zur Bildung aus Phenylarsendichlorid und Diäthylzink (LA COSTE, MICHAELIS, *A.* **201**, 212) vgl. WINMILL, *Soc.* **101**, 720. — Liefert beim Behandeln mit etwas weniger als der berechneten Menge Brom in Petroläther Diäthylphenylarsindibromid (S. 437), mit der berechneten Menge Jod in Petroläther Diäthylphenylarsindijodid (S. 437).

Äthylpropylphenylarsin $C_{11}H_{17}As = C_6H_5 \cdot As(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Dipropylzink und Äthylphenylarsenbromid in Äther (WINMILL, *Soc.* **101**, 721). — Flüssigkeit. Kp: 245°. Unlöslich in konz. Salzsäure. — Oxydiert sich langsam an der Luft.

Methylallylphenylarsin $C_{10}H_{13}As = C_6H_5 \cdot As(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$. *B.* Durch Einw. von Magnesiumpulver auf äquimolekulare Mengen Methylphenylarsenbromid und Allyljodid in Äther (WINMILL, *Soc.* **101**, 724). — Wurde nicht rein erhalten. Flüssigkeit. Kp: 192° (geringe Zersetzung).

Äthylpropylallylphenylarsoniumhydroxyd $C_{14}H_{23}OAs = C_6H_5 \cdot As(C_2H_5)(CH_2 \cdot C_2H_5)(CH_2 \cdot CH:CH_2) \cdot OH$. *B.* Das Bromid erhält man aus Äthylpropylphenylarsin und Allylbromid (WINMILL, *Soc.* **101**, 722). — Bromid. Tafeln (aus Aceton). F: 86°. Löslich in Wasser. — α-Brom-[d-campher]-π-sulfonat $C_{14}H_{22}As \cdot C_{10}H_{14}O_4BrS$. Krystalle (aus verd. Alkohol oder Aceton). F: 123°. $[\alpha]^{18}_{546}$: +60° (Wasser; c = 2).

Triphenylarsin $C_{18}H_{15}As = (C_6H_5)_3As$ *(S. 828)*. *B.* Durch Einw. von Ag_3AsBr_3 (aus Arsentribromid und Silber) auf Phenylmagnesiumbromid in Äther und Zersetzung des Reaktionsgemisches mit verd. Schwefelsäure (Hilpert, Herrmann, *B.* **46**, 2223). Durch Erhitzen von Bis-diphenylarsen im Vakuum auf 300° (Porter, Borgstrom, *Am. Soc.* **41**, 2051). — Krystalle (aus Petroläther). F: 59° (Cambi, *R. A. L.* [5] **21** I, 776; Pascal, *Bl.* [4] **11**, 598). D^t_4 zwischen 48° und 82°: $1{,}225 + 9\cdot10^{-4}t - 10^{-5}t^2$ (Pa., *C. r.* **156**, 1905). Brechungsindex n^t_D zwischen 48° und 82°: $1{,}6139 + 176\cdot10^{-5}t - 20\cdot10^{-6}t^2$ (Pa., *C. r.* **156**, 1905). Thermische Analyse der binären Systeme mit Triphenylamin (Eutektikum bei 76 Gew.-% Triphenylarsin und 45,5°), Triphenylphosphin (Eutektikum bei 38,5 Gew.-% Triphenylarsin und 64,2°), Triphenylstibin und Triphenylbismutin: Pa., *Bl.* [4] **11**, 597. Absorptionsspektrum der Lösung in Chloroform: Purvis, McCleland, *Soc.* **101**, 1519.

Diphenylcyanarsin, Diphenylarsencyanid $C_{13}H_{10}NAs = (C_6H_5)_2As\cdot CN$ s. S. 437.

Diphenylchlorarsin, Diphenylarsenchlorid $C_{12}H_{10}ClAs = (C_6H_5)_2AsCl$ s. S. 437.

Phenyldichlorarsin, Phenylarsendichlorid $C_6H_5Cl_2As = C_6H_5\cdot AsCl_2$ *(S. 830)*. *B.* Durch Erhitzen von Phenylquecksilberhalogenid oder Phenylquecksilberacetat mit Arsentrichlorid auf dem Wasserbad (Roeder, Blasi, *B.* **47**, 2751). — *Darst.* Bei der Darstellung nach Michaelis *(vgl. Hptw.)* erhitzt man besser auf 290—300° (Winmill, *Soc.* **101**, 720). — Reizt die Nasenschleimhäute sehr stark (R., B.). — Beim Einleiten von Arsenwasserstoff in die alkoh. Lösung erhält man ein gelbes, in Wasser, Alkohol und Äther unlösliches Pulver (Höchster Farbw., D. R. P. 269699; *C.* **1914** I, 713; *Frdl.* **11**, 1075). Phenyldichlorarsin gibt bei Einw. auf Tetramethylen-bis-magnesiumbromid in absol. Äther unter Kühlung As-Phenyl-cyclotetramethylenarsin $\begin{matrix}H_2C\cdot CH_2\\ |\\ H_2C\cdot CH_2\end{matrix}\!\!>\!As\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 4720) (Grüttner, Krause, *B.* **49**, 440); reagiert analog mit Pentamethylen-bis-magnesiumbromid unter Bildung von As-Phenyl-cyclopentamethylenarsin (Syst. No. 4720); die gleiche Verbindung entsteht in geringerer Ausbeute bei Einw. von Natrium auf 1.5-Dichlor (oder Dibrom)-pentan und Phenyldichlorarsin in absol. Äther + Essigester (G., Wiernik, *B.* **48**, 1479; vgl. W., G., G., D. R. P. 313876; *C.* **1919** IV, 738; *Frdl.* **13**, 964). — Verwendung als Gaskampfstoff (Sternit): Anonymus, *C.* **1919** III, 1074; R. Hanslian, Fr. Bergendorff, Der chemische Krieg [Berlin 1925], S. 41.

Phenyldibromarsin, Phenylarsendibromid $C_6H_5Br_2As = C_6H_5\cdot AsBr_2$ *(S. 831)*. *B.* Aus Phenylquecksilberbromid und Arsentribromid auf dem Wasserbad (Roeder, Blasi, *B.* **47**, 2752). Durch Erhitzen von Dimethylphenylarsintetrabromid (S. 437) auf 160° (Winmill, *Soc.* **101**, 723).

Phenyldijodarsin, Phenylarsendijodid $C_6H_5I_2As = C_6H_5\cdot AsI_2$ *(S. 831)*. *B.* Durch Erhitzen von Phenylquecksilberjodid mit Arsentrijodid auf dem Wasserbad (Roeder, Blasi, *B.* **47**, 2752). Beim Erhitzen von Arsenobenzol mit Methyljodid oder Äthyljodid im Rohr auf 100° (Bertheim, *B.* **47**, 273).

Trimethyl-[4-jod-phenyl]-arsoniumhydroxyd $C_9H_{14}OIAs = C_6H_4I\cdot As(CH_3)_3\cdot OH$. *B.* Das Jodid erhält man neben 4-Jod-phenylarsendijodid beim Erhitzen von 4.4′-Dijod-arsenobenzol mit Methyljodid im Rohr auf 100° (Bertheim, *B.* **47**, 275). — Jodid $C_9H_{13}IAs\cdot I$. Blättchen oder Prismen (aus Alkohol). F: 300° (Zers.). Löslich in Wasser, Methanol und Eisessig, schwerer in Aceton, sehr schwer in Chloroform, unlöslich in Äther und Petroläther.

[4-Jod-phenyl]-dijodarsin, 4-Jod-phenyl-arsendijodid $C_6H_4I_3As = C_6H_4I\cdot AsI_2$ *(S. 831)*. *B.* {Durch Erwärmen oder Stehenlassen von .... (Mameli, Patta, *C.* **1909** I, 1091; II, 1856}; vgl. M., P., *G.* **40** I, 135). Neben Trimethyl-[4-jod-phenyl]-arsoniumjodid beim Erhitzen von 4.4′-Dijod-arsenobenzol mit Methyljodid im Rohr auf 100° (Bertheim, *B.* **47**, 275). — Pharmakologische Wirkung: M., P., *C.* **1911** II, 628.

[2.4-Dinitro-phenyl]-dichlorarsin, 2.4-Dinitro-phenyl-arsendichlorid $C_6H_3O_4N_2Cl_2As = (O_2N)_2C_6H_3\cdot AsCl_2$. *B.* Durch Einw. von ätherischer oder alkoholischer Salzsäure auf 2.4-Dinitro-phenyl-arsenoxyd (Karrer, *B.* **47**, 2281). — Verhalten der äther. Lösung beim Belichten: K., *B.* **47**, 2276.

2. Arsine C_7H_9As.

1. ***4-Arsino-toluol, p-Tolylarsin*** $C_7H_9As = CH_3\cdot C_6H_4\cdot AsH_2$.

Trimethyl-p-tolyl-arsoniumhydroxyd $C_{10}H_{17}OAs = CH_3\cdot C_6H_4\cdot As(CH_3)_3\cdot OH$ *(S. 832)*. *B.* Das Jodid erhält man beim Erhitzen von 4.4′-Dimethyl-arsenobenzol mit

Methyljodid im Rohr auf 100° (BERTHEIM, *B.* **47**, 275). — Jodid $C_{10}H_{16}As\cdot I$. Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). F: 274—275° (Zers.). Löslich in Wasser, Methanol, Alkohol und Eisessig, schwerer in Aceton und Chloroform, unlöslich in Äther und Petroläther.

2. ***ω-Arsino-toluol, Benzylarsin*** $C_7H_9As = C_6H_5\cdot CH_2\cdot AsH_2$.

Äthylpropylphenylbenzylarsoniumhydroxyd $C_{18}H_{25}OAs = C_6H_5\cdot CH_2\cdot As(C_2H_5)(CH_2\cdot C_2H_5)(C_6H_5)\cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht beim Erwärmen von Äthylpropylphenylarsin mit Benzyljodid auf 40—50° (WINMILL, *Soc.* **101**, 721). — Jodid $C_{18}H_{24}As\cdot I$. Krystalle (aus Essigester). F: 128°. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser. — [d-Campher]-β-sulfonat $C_{18}H_{24}As\cdot C_{10}H_{15}O_4S$. Krystalle (aus Aceton + Petroläther). Leicht löslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln. $[\alpha]_{546}^{16}$: +11,9° (Wasser; c = 2).

Methylallylphenylbenzylarsoniumhydroxyd $C_{17}H_{21}OAs = C_6H_5\cdot CH_2\cdot As(CH_3)(CH_2\cdot CH:CH_2)(C_6H_5)\cdot OH$. *B.* Das Jodid erhält man aus Methylallylphenylarsin und Benzyljodid (WINMILL, *Soc.* **101**, 724). — Jodid $C_{17}H_{20}As\cdot I$. Krystalle (aus Aceton + Alkohol). F: 100°. Unlöslich in Wasser. Leicht löslich in Aceton, Alkohol und Essigester. — α-Brom-[d-campher]-π-sulfonat $C_{17}H_{20}As\cdot C_{10}H_{14}O_4BrS$. Prismen (aus Alkohol + Aceton). F: 189°. $[\alpha]_{546}^{16}$: +58,8° (Wasser; c = 2).

Tetrabenzylarsoniumhydroxyd $C_{28}H_{29}OAs = (C_6H_5\cdot CH_2)_4As\cdot OH$ *(S. 836)*. — Jodid $C_{28}H_{28}As\cdot I$. Krystalle (aus Amylalkohol). F: 169° (Zers.) (HANTZSCH, *B.* **52**, 1558, 1559). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in Alkohol, Aceton und Acetonitril, sehr leicht in Methylenchlorid und Chloroform; die Lösungen sind farblos. Die Lösungen in 1.2-Dichloräthylen und 1.2.3-Trichlor-propan sind gelblich, die Lösung in Nitrobenzol ist dunkelgelb. Die anfangs gelblichen bezw. farblosen Lösungen in Acetylentetrachlorid und Acetessigester färben sich nach wenigen Minuten dunkelgelb. Absorptionsspektrum in Wasser und in Chloroform: H. Zersetzt sich bei längerem Kochen mit Acetylentetrachlorid und Acetessigester.

B. Oxy-arsine.

(Verbindungen, die zugleich Phenole bezw. Alkohole und Arsine sind.)

Arsine des Phenols $C_6H_6O = C_6H_5\cdot OH$.

4-Oxy-phenylarsin $C_6H_7OAs = HO\cdot C_6H_4\cdot AsH_2$. *B.* Durch Reduktion von 4-Oxy-phenylarsonsäure mit Zinkstaub in wäßrig-methylalkoholischer Salzsäure (KAHN, *Ch. Z.* **36**, 1099; Höchster Farbw., D. R. P. 251571; *C.* **1912** II, 1415; *Frdl.* **11**, 1042). Durch längere elektrolytische Reduktion von 4-Oxy-phenylarsenoxyd in verd. Natronlauge (BART, D. R. P. 270568; *C.* **1914** I, 1039; *Frdl.* **11**, 1050). — Farbloser Niederschlag (B.; H. F.). Färbt sich bei 75° dunkel, zersetzt sich bei 155° völlig (H. F.; K.). Schwer löslich in Äther, Alkohol und Wasser; löslich in Natronlauge (H. F.). — Färbt sich beim Aufbewahren an der Luft anfangs gelb, dann rot unter Bildung von 4.4'-Dioxy-arsenobenzol (B.; H. F.). Gibt beim Kochen mit Phenylantimonoxyd in Eisessig + Methanol 4-Oxy-stibarsenobenzol $C_6H_5\cdot Sb:As\cdot C_6H_4\cdot OH$ (Syst. No. 2331) (H. F., D. R. P. 269744; *C.* **1914** I, 715; *Frdl.* **11**, 1078).

Trimethyl-[4-methoxy-phenyl]-arsoniumhydroxyd $C_{10}H_{17}O_2As = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot As(CH_3)_3\cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht beim Erhitzen von 4.4'-Dimethoxy-arsenobenzol mit Methyljodid im Einschlußrohr auf 100° (BERTHEIM, *B.* **47**, 276). — Jodid $C_{10}H_{16}OAs\cdot I$. Nadeln und Prismen (aus Alkohol). F: 213°. Löslich in Wasser, Methanol, Eisessig, Chloroform und Pyridin, etwas schwerer in Aceton, unlöslich in Benzol, Äther und Petroläther.

[4-Methoxy-phenyl]-dichlorarsin, 4-Methoxy-phenylarsendichlorid $C_7H_7OCl_2As = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot AsCl_2$ *(S. 840)*. *B.* Durch Erhitzen von 4-Methoxy-phenylquecksilberchlorid mit Arsentrichlorid auf dem Wasserbad (ROEDER, BLASI, *B.* **47**, 2752).

3-Nitro-4-oxy-phenylarsin $C_6H_6O_3NAs = HO\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot AsH_2$. *B.* Durch elektrolytische Reduktion von 3-Nitro-4-oxy-phenyl-arsenoxyd in wäßrig-alkoholischer Salzsäure an einer Quecksilber-Kathode (BART, D. R. P. 270568; *C.* **1914** I, 1039; *Frdl.* **11**, 1050). — Gelber Niederschlag. Unlöslich in Alkalien und in Säuren.

C. Carboxy-arsine.

(Verbindungen, die zugleich Carbonsäuren und Arsine sind.)

Arsine der Benzoesäure $C_7H_6O_2 = C_6H_5\cdot CO_2H$.

2-Arsino-benzoesäure, 2-Carboxy-phenylarsin $C_7H_7O_2As = H_2As\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Durch elektrolytische Reduktion von Benzoesäure-arsinigsäure-(2) in alkal. Lösung

(BART, D. R. P. 270568; *C.* **1914** I, 1039; *Frdl.* **11**, 1050). Niederschlag. Färbt sich an der Luft gelb. Löslich in Alkalien und Sodalösung.

2 - Dijodarsino - benzoesäure, 2 - Carboxy - phenylarsendijodid $C_7H_5O_2I_2As$ = $I_2As \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Bei der Reduktion von 2-Carboxy-phenylarsonsäure mit konz. Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor (MICHAELIS, *B.* **48**, 872). — Gelbe Krystalle. Leicht löslich in heißem Wasser und Äther, schwer in Chloroform. — Gibt beim Behandeln mit verd. Natronlauge Benzoesäure-arsinigsäure-(2).

4 - Arsino - benzoesäure, 4 - Carboxy - phenylarsin $C_7H_7O_2As$ = $H_2As \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Reduktion von 4-Carboxy-phenylarsonsäure mit Zinkstaub in wäßrig-methylalkoholischer Salzsäure (SIEBURG, *Ar.* **254**, 227). — Säulen (aus Äther). F: 79—80° (in zugeschmolzener Capillare). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Methanol, Aceton, Äther, Essigester, Eisessig und Chloroform, schwerer in Benzol und Ligroin. Leicht löslich in Alkalien und Alkalicarbonat-Lösungen. — Färbt sich in feuchtem Zustand an der Luft sofort gelb. Verhalten beim Aufbewahren in trocknem Zustand: S.

4-Dichlorarsino-benzoesäure, 4-Carboxy-phenylarsendichlorid $C_7H_5O_2Cl_2As$ = $Cl_2As \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ *(S. 843)*. *B.* Zur Bildung aus 4-Carboxy-phenylarsonsäure durch Einw. von Phosphortrichlorid (LA COSTE, *A.* **208**, 16) vgl. FOURNEAU, OECHSLIN, *Bl.* [4] **11**, 910; OE., *C.* **1911** II, 1127; SIEBURG, *Ar.* **254**, 229.

4 - Dichlorarsino - benzoesäure - [β - dimethylamino - α - äthyl - isopropylester] $C_{14}H_{20}O_2NCl_2As$ = $Cl_2As \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C(CH_3)(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus 4-Dichlorarsinobenzoylchlorid und 1-Dimethylamino-2-methyl-butanol-(2) in Benzol (FOURNEAU, OECHSLIN, *Bl.* [4] **11**, 912). — $C_{14}H_{20}O_2NCl_2As + HCl$. Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 194° (MAQUENNEscher Block). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Aceton.

4-Dichlorarsino-benzoylchlorid $C_7H_4OCl_3As$ = $Cl_2As \cdot C_6H_4 \cdot COCl$. *B.* Aus 4-Dichlorarsino-benzoesäure durch Erwärmen mit Phosphorpentachlorid in Chloroform (FOURNEAU, OECHSLIN, *Bl.* [4] **11**, 909; OE., *C.* **1911** II, 1127; SIEBURG, *A. r.* **254**, 229). Durch Einw. von Phosphorpentachlorid auf 4-Carboxy-phenylarsenoxyd (F., OE.). — Fast farblose, wenig opalisierende Flüssigkeit. Kp_{10-12}: 187—189° (S.); Kp_{19}: 189—190° (F., OE.). Raucht an der Luft (S.; F., OE.). Erstarrt spontan, bisweilen erst nach längerer Zeit, zu einer krystallinen Masse (F., OE.). Löslich in Äther, Chloroform und Benzol (F., OE.; S.). — Liefert bei Einw. von Alkalilauge in der Kälte 4-Carboxy-phenylarsenoxyd, in der Wärme 4-Carboxy-phenylarsinigsäure (S.). Reagiert mit Alkoholen, Phenolen, Aminen in Gegenwart von Soda, Natriumdicarbonat oder Pyridin wie Benzoylchlorid unter gleichzeitigem Übergang der $AsCl_2$-Gruppe in die AsO-Gruppe (F., OE.; S.; HUGOUNENQ, MOREL, *C.* **1913** I, 2120).

4-Dijodarsino-benzoesäure, 4-Carboxy-phenylarsendijodid $C_7H_5O_2I_2As$ = $I_2As \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ *(S. 843)*. Gelbrote Nadeln (aus Chloroform). F: 153°[1]) (MICHAELIS, *B.* **48**, 871).

D. Amino-arsine.

(Verbindungen, die zugleich Amine und Arsine sind.)

Arsine des Anilins C_6H_7N = $C_6H_5 \cdot NH_2$.

4-Amino-phenylarsin, 4-Arsino-anilin C_6H_8NAs = $H_2N \cdot C_6H_4 \cdot AsH_2$. *B.* Durch Reduktion von 4-Amino-phenylarsonsäure mit Zinkstaub in wäßrig-methylalkoholischer Salzsäure (KAHN, *Ch. Z.* **36**, 1099; Höchster Farbw., D. R. P. 251571; *C.* **1912** II, 1415; *Frdl.* **11**, 1043). Durch elektrolytische Reduktion von 4-Amino-phenylarsonsäure in salzsaurer Lösung unter Luftabschluß, am besten an einer amalgamierten Zink-Kathode unter Kühlung, oder durch Reduktion von 4-Amino-phenylarsenoxyd in saurer Lösung an einer Quecksilber-Kathode (FICHTER, ELKIND, *B.* **49**, 240, 243). — Öl. Kp_{13}: 133,5° (F., E.); Kp_{10}: 132° (H. F., D. R. P. 251571; K.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig; schwer löslich in Wasser (H. F., D. R. P. 251571). — Oxydiert sich beim Aufbewahren an der Luft zu 4.4'-Diamino-arsenobenzol (H. F., D. R. P. 251571; F., E.). Reagiert in salzsaurer Lösung mit 4-Oxy-phenylarsenoxyd unter Bildung von 4'-Amino-4-oxy-arsenobenzol, mit 4-Amino-phenyl-arsenoxyd unter Bildung von 4.4'-Diamino-arsenobenzol (Höchster Farbw., D. R. P. 254187; *C.* **1913** I, 134; *Frdl.* **11**, 1068). — $C_6H_8NAs + HCl$. Nadeln. Färbt sich an der Luft allmählich gelb (F., E.). — $C_6H_8NAs + H_2SO_4$. Krystalliner Niederschlag (F., E.). Fast unlöslich in verd. Schwefelsäure.

4-Acetamino-phenylarsin, N-Acetyl-4-arsino-anilin $C_8H_{10}ONAs$ = $CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot AsH_2$. *B.* Durch Reduktion von 4-Acetamino-phenylarsonsäure mit Zinkstaub und

[1]) Vgl. den abweichenden Schmelzpunkt im *Hptw.*

Salzsäure (Höchster Farbw., D. R. P. 269743, 269745, 275216; *C.* **1914** I, 714, 715; II, 97; *Frdl.* **11**, 1067, 1077, 1078). — Pulver, löslich in Methanol (H. F., D. R. P. 269743). — Liefert mit Kupferchlorid in Methanol + Eisessig eine gelbrote Verbindung (H. F., D.R.P. 275216). Gibt mit Antimontribromid in methylalkoholischer Salzsäure die Verbindung $C_8H_8ONBrAsSb$ = $CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot As:SbBr$ (rotbraunes Pulver; löslich in Wasser und in verd. Salzsäure) (H. F., D. R. P. 269743). Bei Einw. von Wismuttribromid in methylalkoholischer Bromwasserstoffsäure erhält man ein schwarzes, schwerlösliches Pulver, das durch Säuren und Alkalien allmählich zersetzt wird (H. F., D. R. P. 269745).

4-[Carboxymethylamino]-phenylarsin, N-[4-Arsino-phenyl]-glycin $C_8H_{10}O_2NAs$ = $HO_2C \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot AsH_2$. *B.* Durch Reduktion von [N-Phenyl-glycin]-arsonsäure-(4) mit Zinkstaub und Salzsäure (Höchster Farbw., D. R. P. 251571; *C.* **1912** II, 1415; *Frdl.* **11**, 1042). — Gelblicher Niederschlag. Färbt sich beim Aufbewahren tiefer gelb. Zersetzt sich oberhalb 100° unter Dunkelfärbung. Sehr schwer löslich in Wasser, Alkohol und Äther.

Tris-[4-amino-phenyl]-arsin $C_{18}H_{18}N_3As$ = $[H_2N \cdot C_6H_4]_3As$. *B.* Aus 4-Amino-phenylarsenoxyd durch kurzes Kochen mit verd. Salzsäure oder durch längeres Aufbewahren einer weinsauren Lösung (Ehrlich, Bertheim, *B.* **43**, 923). — Plättchen (aus verd. Alkohol). F: 173—174°. Sehr leicht löslich in Aceton und Pyridin, leicht in Essigester und Eisessig, löslich in Alkohol und Methanol, sehr schwer löslich in Benzol und Chloroform, unlöslich in Ligroin und Wasser. Unlöslich in Natronlauge, löslich in Mineralsäuren. Bildet mit Mineralsäuren krystallisierende Salze.

Tris-[4-dimethylamino-phenyl]-arsin $C_{24}H_{30}N_3As$ = $[(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_3As$ *(S. 843)*. Physiologische Wirkung: Blumenthal, Navassart, *Bio. Z.* **32**, 388, 389.

Tris-[4-acetamino-phenyl]-arsin $C_{24}H_{24}O_3N_3As$ = $[CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4]_3As$. *B.* Durch kurzes Kochen von Tris-[4-amino-phenyl]-arsin mit Acetanhydrid (Ehrlich, Bertheim, *B.* **43**, 924). — Nadeln mit 1 H_2O (aus verd. Methanol); schmilzt von ca. 170° an, erstarrt wieder und schmilzt dann bei 232—233°. Wasserfreie Prismen (aus absol. Alkohol); F: 243°. Löslich in Methanol, Alkohol und Eisessig, unlöslich in Äther, Benzol und Wasser. Die wasserfreie Verbindung ist im allgemeinen schwerer löslich als die krystallwasserhaltige Verbindung. Unlöslich in Mineralsäuren. — Wird in essigsaurer Lösung durch Jod in Gegenwart von Natriumacetat zu Tris-[4-acetamino-phenyl]-arsinoxyd oxydiert.

[4-Amino-phenyl]-dichlorarsin, 4-Amino-phenylarsendichlorid $C_6H_6NCl_2As$ = $H_2N \cdot C_6H_4 \cdot AsCl_2$. *B.* Durch Behandeln von 4-Amino-phenylarsenoxyd mit Salzsäure unter Kühlung (Bertheim, *B.* **44**, 1070). In weniger reiner Form bei Einw. von Phosphortrichlorid auf Arsanilsäure in Essigester (Ehrlich, B., *B.* **43**, 920). — Das Hydrochlorid zersetzt sich beim Erhitzen unter Bildung eines Produkts, das bei Einw. von Wasser in Anilin, Salzsäure und arsenige Säure zerfällt (B.). Die wäßr. Lösung des Hydrochlorids gibt beim Neutralisieren mit Ammoniak (B.) oder beim Behandeln mit verd. Natronlauge (E., B.) 4-Amino-phenylarsenoxyd. Die alkoh. Lösung des Hydrochlorids liefert beim Einleiten von Phosphorwasserstoff ein hellgelbes Pulver (leicht löslich in Wasser, wird aus der wäßr. Lösung auf Zusatz von Alkali wieder abgeschieden), beim Einleiten von Arsenwasserstoff ein dunkelgelbes, in Pyridin und verd. Salzsäure leicht lösliches Pulver, beim Einleiten von Antimonwasserstoff eine dunkelbraune, in verd. Salzsäure ziemlich leicht lösliche Verbindung, beim Einleiten von Selenwasserstoff die Verbindung $H_2N \cdot C_6H_4 \cdot AsSe$ (S. 446), beim Einleiten von Tellurwasserstoff die Verbindung $H_2N \cdot C_6H_4 \cdot AsTe$ (S. 446) (Höchster Farbw., D. R. P. 269699; *C.* **1914** I, 713; *Frdl.* **11**, 1075). — $C_6H_6NCl_2As + HCl$. Nadeln (aus verd. Salzsäure). F: 139—140° (Zers.) (B.). Verdampft bei weiterem Erhitzen fast vollständig. Färbt sich beim Aufbewahren gelblich. Leicht löslich in Alkohol, Methanol und Wasser, schwer in Aceton und Essigester, sehr schwer in kaltem Eisessig, Äther, Benzol und Chloroform; löst sich in heißem Eisessig unter Zersetzung. Wird durch Wasser hydrolytisch gespalten. Reizt die Schleimhäute heftig.

[4-Dimethylamino-phenyl]-dichlorarsin, 4-Dimethylamino-phenylarsendichlorid $C_8H_{10}NCl_2As$ = $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot AsCl_2$ *(S. 844)*. Liefert beim Nitrieren mit Salpeterschwefelsäure bei 40—50° 3.5-Dinitro-4-methylnitramino-phenylarsonsäure (Höchster Farbw., D. R. P. 293842; *C.* **1916** II, 620; *Frdl.* **12**, 835).

[4-Acetamino-phenyl]-dichlorarsin, 4-Acetamino-phenylarsendichlorid $C_8H_8ONCl_2As$ = $CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot AsCl_2$. *B.* Durch Einw. von Phosphortrichlorid auf N-Acetyl-arsanilsäure in trocknem Essigester (Bertheim, *B.* **44**, 1074). — Das Hydrochlorid gibt beim Behandeln mit verd. Natronlauge 4-Acetamino-phenylarsenoxyd. — $2C_8H_8ONCl_2As + HCl$. Krystalle. F: 137° (Zers.) Löslich in Methanol, Alkohol, Aceton und Eisessig, schwer löslich in kaltem Essigester, sehr schwer in Äther, unlöslich in Wasser. Wird durch Wasser hydrolysiert.

N-[4-Dichlorarsino-phenyl]-glycin, [4-Carboxymethylamino-phenyl]-dichlorarsin, 4-Carboxymethylamino-phenylarsendichlorid $C_8H_8O_2NCl_2As = HO_2C\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot AsCl_2$. *B.* Durch Einleiten von Schwefeldioxyd in eine Lösung von [N-Phenyl-glycin]-arsonsäure-(4) in konz. Salzsäure in Gegenwart von wenig Jodwasserstoffsäure bei —10° (Höchster Farbw., D. R. P. 251104, 254187; *C.* **1912** II, 1414; **1913** I, 134; *Frdl.* **11**, 1068, 1070). — Das Hydrochlorid reagiert mit 3-Amino-4-oxy-phenylarsin in wäßrig-methylalkoholischer Salzsäure unter Bildung von 3-Amino-4'-carboxymethylamino-4-oxy-arsenobenzol (H. F., D. R. P. 254187); die gleiche Verbindung erhält man beim Behandeln einer Lösung von 4-Carboxymethylamino-phenylarsendichlorid-hydrochlorid und 3-Amino-4-oxy-phenylarsenoxyd in wäßrig-methylalkoholischer Natronlauge mit $Na_2S_2O_4$ (H. F., D. R. P. 251104). Einw. von Quecksilberchlorid: H. F., D. R. P. 272289; *C.* **1914** I, 1469; *Frdl.* **11**, 1121. — Hydrochlorid. Krystalle. Zersetzt sich bei 120° (H. F., D. R. P. 254187). Leicht löslich in Methanol und Wasser.

[4-Amino-phenyl]-dibromarsin, 4-Amino-phenylarsendibromid $C_6H_6NBr_2As = H_2N\cdot C_6H_4\cdot AsBr_2$. *B.* Durch Behandeln von 4-Amino-phenylarsenoxyd mit überschüssiger verd. Bromwasserstoffsäure (BERTHEIM, *B.* **44**, 1071). — $C_6H_6NBr_2As + HBr$. Krystalle. F: ca. 134°. Färbt sich leicht gelblich. Leicht löslich in Alkohol, Methanol und Aceton, sehr schwer in kaltem Eisessig, Äther, Essigester, Chloroform und Benzol. Verhalten beim Erhitzen: B.

[4-Amino-phenyl]-dijodarsin, 4-Amino-phenylarsendijodid $C_6H_6NI_2As = H_2N\cdot C_6H_4\cdot AsI_2$. *B.* Durch Behandeln von 4-Amino-phenylarsenoxyd mit Jodwasserstoffsäure (BERTHEIM, *B.* **44**, 1072), besser durch Reduktion von arsanilsaurem Natrium mit Jodwasserstoffsäure und schwefliger Säure in der Kälte (B.). — $C_6H_6NI_2As + HI$. Gelbe Nadeln (aus verd. Jodwasserstoffsäure). Färbt sich von ca. 90° an dunkler und geht allmählich in eine dunkle Flüssigkeit über, die beim Behandeln mit Wasser Anilin, arsenige Säure und Jodwasserstoff gibt. Leicht löslich in Alkohol, Methanol und Aceton, sehr schwer in kaltem Eisessig, Äther, Essigester, Benzol und Chloroform. Wird durch Wasser hydrolysiert (B.). — Physiologische Wirkung: PATTA, CACCIA, *C.* **1912** I, 1043.

[2-Chlor-4-dimethylamino-phenyl]-dichlorarsin, 2-Chlor-4-dimethylamino-phenylarsendichlorid $C_8H_9NCl_3As = (CH_3)_2N\cdot C_6H_3Cl\cdot AsCl_2$. *B.* Durch Behandeln von 2-Chlor-4-dimethylamino-phenylarsenoxyd mit konz. Salzsäure (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 286546; *C.* **1915** II, 678; *Frdl.* **12**, 829). — Hydrochlorid. F: 116°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Wasser. — Gibt bei Einw. von Alkalilaugen 2-Chlor-4-dimethylamino-phenylarsenoxyd.

[3-Nitro-4-amino-phenyl]-dichlorarsin, 3-Nitro-4-amino-phenylarsendichlorid $C_6H_5O_2N_2Cl_2As = H_2N\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot AsCl_2$. *B.* Aus 3-Nitro-4-amino-phenylarsonsäure durch Einw. von Phosphortrichlorid (KARRER, *B.* **46**, 253; Höchster Farbw., D. R. P. 269699; *C.* **1914** I, 713; *Frdl.* **11**, 1075). — Gelbes Pulver, leicht löslich in Alkohol und in Alkalien (H. F.). — Die alkoh. Lösung gibt beim Einleiten von Phosphorwasserstoff ein gelbes, in verd. Salzsäure lösliches Pulver (H. F.).

E. Arsinoderivate der Oxy-amine.

Derivate des Phenols $C_6H_6O = C_6H_5\cdot OH$.

4-Arsino-2-amino-phenol, 3-Amino-4-oxy-phenylarsin C_6H_8ONAs, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 3-Nitro-4-oxy-phenylarsonsäure mit Zinkstaub und Salzsäure (Höchster Farbw., D. R. P. 251571; *C.* **1912** II, 1415; *Frdl.* **11**, 1043). Durch elektrolytische Reduktion von 3-Nitro-4-oxy-phenylarsenoxyd in Alkalicarbonat-Lösung an einer Blei-Elektrode in Kohlendioxyd-Atmosphäre (BART, D. R. P. 270568; *C.* **1914** I, 1039; *Frdl.* **11**, 1050) oder von 3-Amino-4-oxy-phenylarsenoxyd in verd. Schwefelsäure an einer Blei-Elektrode (B., D. R. P. 270568). — Pulver. Färbt sich oberhalb 100° dunkel, zersetzt sich bei 135° völlig (H. F., D. R. P. 251571). Löslich in Alkohol und Äther, sehr schwer löslich in Wasser; löslich in Natronlauge und Salzsäure (H. F., D. R. P. 251571). — Die Lösung in methylalkoholischer Salzsäure gibt mit Goldchlorid ein braunes, in Wasser, Methanol, Säuren und Alkalien leicht lösliches Pulver, mit Silbernitrat ein schwarzes, in Wasser, Säuren und Alkalien lösliches Pulver, mit Kupferchlorid ein gelbrotes, in konz. Alkalien leicht lösliches Pulver (H. F., D. R. P. 275216; *C.* **1914** II, 97; *Frdl.* **11**, 1068), mit Antimontrichlorid ein braunrotes bis braunes Pulver (sehr leicht löslich in Wasser, Methanol, Alkohol, Glycerin und Glykol;

AsH_2 · NH_2 · OH

sehr leicht löslich in Alkalilauge und verd. Salzsäure) (EHRLICH, KARRER, *B.* **46**, 3568; H. F., D. R. P. 269743; *C.* **1914** I, 714; *Frdl.* **11**, 1077), das mit Kupferchlorid eine in Alkalien und verd. Salzsäure leicht lösliche Additionsverbindung gibt (H. F., D. R. P. 270259; *C.* **1914** I, 929; *Frdl.* **11**, 1067). Die Lösung in methylalkoholischer Salzsäure gibt mit Wismuttrichlorid unter Sauerstoffausschluß die Verbindung $C_{18}H_{21}O_3Cl_3As_3Bi_2$ (s. u.) (E., K., *B.* **46**, 3569; vgl. auch H. F., D. R. P. 269745; *C.* **1914** I, 715; *Frdl.* **11**, 1078), mit Phenylantimondichlorid unter Ausschluß von Sauerstoff das Hydrochlorid des 3-Amino-4-oxy-stibarsenobenzols $H_2N \cdot C_6H_3(OH) \cdot As:Sb \cdot C_6H_5$ (S. 522) (E., K., *B.* **46**, 3567; H. F., D. R. P. 269743; *C.* **1914** I, 714; *Frdl.* **11**, 1077). Liefert bei kurzem Kochen mit Kaliumantimonyltartrat in Eisessig + wenig Methanol einen braungelben Niederschlag (sehr leicht löslich in Wasser, Alkali und verd. Salzsäure) (H. F., D. R. P. 269744; *C.* **1914** I, 715; *Frdl.* **11**, 1078). Kondensation von 3-Amino-4-oxy-phenylarsin mit Formaldehydsulfoxylat: H. F., D. R. P. 278648; *C.* **1914** II, 1013; *Frdl.* **12**, 825, mit Benzaldehyd-sulfonsäure-(3): BART, D. R. P. 272035; *C.* **1914** I, 1384; *Frdl.* **11**, 1060. Reagiert mit [4-Carboxymethylamino-phenyl]-dichlorarsin in wäßrig-methylalkoholischer Salzsäure unter Bildung von 3-Amino-4'-carboxymethylamino-4-oxy-arsenobenzol (H. F., D. R. P. 254187; *C.* **1913** I, 134; *Frdl.* **11**, 1068). Die Lösung in alkoh. Salzsäure gibt mit Phenylarsenoxyd in Benzol unter Luftabschluß und Kühlung 3-Amino-4-oxy-arsenobenzol (H. F., D. R. P. 254187).

Verbindung $C_{18}H_{21}O_3N_3Cl_3As_3Bi_2 = [H_2N \cdot C_6H_3(OH) \cdot As:Bi-]_2As \cdot C_6H_3(OH) \cdot NH_2 + 3HCl(?)$. *B.* Aus 3-Amino-4-oxy-phenylarsin und Wismuttrichlorid in methylalkoholischer Salzsäure unter Ausschluß von Sauerstoff (EHRLICH, KARRER, *B.* **46**, 3569; vgl. Höchster Farbw., D. R. P. 269745; *C.* **1914** I, 715; *Frdl.* **11**, 1078). — Schwarzer Niederschlag. Sehr leicht löslich in Methanol und Glycerin, schwerer in Wasser; sehr leicht löslich in Alkalien. — Liefert bei der Oxydation mit Wasserstoffperoxyd in alkal. Lösung 3-Amino-4-oxy-phenylarsonsäure. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser unter Entfärbung.

4-Arsino-2-carbäthoxyamino-phenol, 3-Carbäthoxyamino-4-oxy-phenylarsin, 5-Arsino-2-oxy-phenylurethan $C_9H_{12}O_3NAs = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot NH \cdot C_6H_3(OH) \cdot AsH_2$. *B.* Aus 3-Carbäthoxyamino-4-oxy-phenylarsonsäure durch Reduktion mit Zinkstaub und Salzsäure (Höchster Farbw., D. R. P. 275216; *C.* **1914** II, 97; *Frdl.* **11**, 1067), oder durch elektrolytische Reduktion an einer Quecksilber-Kathode in wäßrig-methylalkoholischer Schwefelsäure oder in wäßrig-alkoholischer Salzsäure (BART, D. R. P. 267082, 270568; *C.* **1913** II, 1907; **1914** I, 1039; *Frdl.* **11**, 1050, 1052). — Krystallpulver. F: ca. 155—160° (B., D. R. P. 267082). Leicht löslich in Alkalien (H. F.). — Gibt mit Palladiumchlorür in Methanol + Essigsäure eine schwarze Additionsverbindung (H. F.). Einw. von schwefliger Säure: B., D. R. P. 267082.

[3-Amino-4-oxy-phenyl]-dichlorarsin, 3-Amino-4-oxy-phenylarsendichlorid $C_6H_6ONCl_2As = H_2N \cdot C_6H_3(OH) \cdot AsCl_2$. *B.* Durch Behandeln von 3-Amino-4-oxy-phenylarsenoxyd mit überschüssiger Salzsäure (Höchster Farbw., D. R. P. 281101; *C.* **1915** I, 179; *Frdl.* **12**, 826; vgl. EHRLICH, BERTHEIM, *B.* **45**, 760 Anm. 2). Durch Einleiten von Schwefeldioxyd in eine Lösung von 3-Amino-4-oxy-phenylarsonsäure in Eisessig + Salzsäure in Gegenwart von Jodwasserstoffsäure unter Kühlung (H. F., D. R. P. 272289; *C.* **1914** I, 1469; *Frdl.* **11**, 1121). — Krystalle. — Einw. von Quecksilberchlorid in verd. Natronlauge: H. F., D. R. P. 272289. Gibt mit Kupferchlorid in Methanol ein braunes, in Wasser und Natronlauge leicht lösliches Pulver (H. F., D. R. P. 281101). Die alkoh. Lösung gibt beim Einleiten von Arsenwasserstoff ein gelbbraunes, in Wasser, Alkali und verd. Salzsäure leicht lösliches Produkt (H. F., D. R. P. 269699; *C.* **1914** I, 713; *Frdl.* **11**, 1075), beim Einleiten von Phosphorwasserstoff ein hellgelbes, in Wasser, Alkali und verd. Salzsäure leicht lösliches Pulver (H. F., D. R. P. 269699), das mit Kupferchlorid in Methanol eine Additionsverbindung (rotbraunes Pulver, löslich in Alkalien und verd. Salzsäure) liefert (H. F., D. R. P. 270259; *C.* **1914** I, 929; *Frdl.* **11**, 1067).

F. Arsinoderivate der Amino-carbonsäuren.

5-Arsino-2-amino-benzoesäuremethylester, 5-Arsino-anthranilsäuremethylester, 4-Amino-3-carbomethoxy-phenylarsin $C_8H_{10}O_2NAs$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 4-Amino-3-carbomethoxy-phenylarsonsäure mit Zink und Salzsäure (Höchster Farbw., D. R. P. 269744; *C.* **1914** I, 715; *Frdl.* **11**, 1078). — Gelbes Pulver. Schwer löslich. — Gibt beim Kochen mit Antimonylchlorid in Eisessig unter Luftabschluß ein braunes, in Wasser und Methanol schwer lösliches Pulver.

AsH_2 / $\cdot CO_2 \cdot CH_3$ / NH_2

2. Hydroxyarsine.

(Verbindungen vom Typus $R\cdot As^{III}H\cdot OH$ bezw. $R\cdot As^{V}H_2O$.)

A. Hydroxyarsino-derivate der Kohlenwasserstoffe.

Phenylhydroxyarsin, Phenylarsinoxyd $C_6H_7OAs = C_6H_5\cdot AsH\cdot OH$ bezw. $C_6H_5\cdot AsH_2O$.

Methylphenylhydroxyarsin, Methylphenylarsenhydroxyd $C_7H_9OAs = (CH_3)(C_6H_5)As\cdot OH$ bezw. seine Salze $(CH_3)(C_6H_5)As\cdot Ac$. — Methylphenylbromarsin, Methylphenylarsenbromid $(CH_3)(C_6H_5)AsBr$. *B.* Durch Erhitzen von Dimethylphenylarsindibromid auf 180° (WINMILL, *Soc.* **101**, 723). — Flüssigkeit. Kp: 250°. — Gibt mit Allyljodid in Äther beim Behandeln mit Magnesiumpulver Methylallylphenylarsin; daneben entstehen geringe Mengen Diallyl. Einw. von Benzylmagnesiumbromid oder Allylquecksilberjodid: W.

Dimethylphenylarsindibromid $C_8H_{11}Br_2As = (CH_3)_2(C_6H_5)AsBr_2$. *B.* Durch Einw. von Brom auf Dimethylphenylarsin in Petroläther (WINMILL, *Soc.* **101**, 723). — Schwach hygroskopische Krystalle. F: 128° (Zers.). — Liefert beim Erhitzen auf 180° Methylphenylbromarsin. — Dimethylphenylarsintetrabromid $C_8H_{11}Br_2As + Br_2$. *B.* Durch Einw. von überschüssigem Brom auf Dimethylphenylarsin in Petroläther (W.). Dunkelrote Krystalle. F: 61°. Zerfällt bei 160° quantitativ in Phenylarsendibromid und Methylbromid.

Äthylphenylhydroxyarsin, Äthylphenylarsenhydroxyd $C_8H_{11}OAs = (C_2H_5)(C_6H_5)As\cdot OH$ bezw. seine Salze $(C_2H_5)(C_6H_5)As\cdot Ac$. — Äthylphenylchlorarsin, Äthylphenylarsenchlorid $(C_2H_5)(C_6H_5)AsCl$. *B.* Durch Erhitzen von Diäthylphenylarsindichlorid auf 160—180° (WINMILL, *Soc.* **101**, 720). Flüssigkeit. Kp: 249° (Zers.). — Äthylphenylbromarsin, Äthylphenylarsenbromid $(C_2H_5)(C_6H_5)AsBr$. *B.* Durch Erhitzen von Diäthylphenylarsindibromid in einer Kohlensäure-Atmosphäre auf 200° (W., *Soc.* **101**, 720). Fast farblose Flüssigkeit. Zersetzt sich bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck.

Diäthylphenylarsinoxyd $C_{10}H_{15}OAs = (C_2H_5)_2(C_6H_5)AsO$ bezw. seine Salze $(C_2H_5)_2\cdot(C_6H_5)AsAc_2$. — Diäthylphenylarsindichlorid $(C_2H_5)_2(C_6H_5)AsCl_2$ *(S. 845)*. Liefert beim Erhitzen auf 160—180° Äthylphenylchlorarsin (WINMILL, *Soc.* **101**, 720). — Diäthylphenylarsindibromid $(C_2H_5)_2(C_6H_5)AsBr_2$. *B.* Durch Einw. von Brom auf Diäthylphenylarsin in Petroläther (W.). Krystalle. F: 85° (Zers.); zersetzt sich bei weiterem Erhitzen in Äthylphenylbromarsin und Äthylbromid. — Diäthylphenylarsindijodid $(C_2H_5)_2(C_6H_5)AsI_2$. *B.* Durch Einw. der berechneten Menge Jod auf Diäthylphenylarsin in Petroläther (W.). Gelbe Krystalle. F: 95°. Zersetzt sich bei 105°.

Diphenylhydroxyarsin, Diphenylarsenhydroxyd $C_{12}H_{11}OAs = (C_6H_5)_2As\cdot OH$ bezw. seine Salze $(C_6H_5)_2As\cdot Ac$ *(S. 845)*. — Diphenylchlorarsin, Diphenylarsenchlorid $(C_6H_5)_2AsCl$. Liefert bei Einw. von 1 Mol Triäthyl-[4-chlor-phenyl]-monosilan und 2 At. Natrium in Äther + Essigester Triäthyl-[4-diphenylarsino-phenyl]-monosilan (GRÜTTNER, KRAUSE, *B.* **50**, 1567). Verwendung als Gaskampfstoff: J. MEYER, Der Gaskampf und die chemischen Kampfstoffe, 2. Aufl. [Leipzig 1926], S. 416; ANONYMUS, *Z. ang. Ch.* **31**, 163. — Diphenylcyanarsin, Diphenylarsencyanid $(C_6H_5)_2As\cdot CN$. *B.* Durch Behandeln von Diphenylchlorarsin mit Natrium- oder Kaliumcyanid-Lösung bei 60° (NORRIS, *J. ind. eng. Chem.* **11** [1919], 826; J. MEYER, Der Gaskampf und die chemischen Kampfstoffe, 2. Aufl. [Leipzig 1926], S. 421). Nach Knoblauch und bitteren Mandeln riechende Prismen (aus Alkohol). F: 35° (STURNIOLO, BELLINZONI, *G.* **49** II, 326), 31,45° (M.). Flüchtigkeit bei 20°: M. D (flüssig): 1,45 (M.). Löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform, Äther und Ligroin (ST., B.), schwer löslich in Wasser (ST., B.; M.). Zersetzt sich bei der Destillation unter vermindertem Druck teilweise unter Bildung von Blausäure und Bis-[diphenylarsen]-oxyd; diese Verbindung erhält man auch bei der Destillation mit Wasserdampf, beim Erwärmen mit Wasser oder Behandeln mit wäßriger oder alkoholischer Alkalilauge (ST., B.). Wird durch kaltes Wasser kaum zersetzt (M.). Liefert beim Erwärmen mit konz. Salpetersäure auf dem Wasserbad, beim Behandeln mit verd. Wasserstoffperoxyd-Lösung oder mit kaltem Bromwasser Diphenylarsinsäure (ST., B.). Physiologische Wirkung: M. Verwendung als Gaskampfstoff: M.; ANONYMUS, *C.* **1919** III, 1074.

Bis-[diphenylarsen]-oxyd $C_{24}H_{20}OAs_2 = [(C_6H_5)_2As]_2O$ *(S. 845)*. *B.* Aus Diphenylcyanarsin bei der Destillation unter vermindertem Druck, durch Erhitzen mit Wasser oder durch Behandeln mit wäßriger oder alkoholischer Alkalilauge (STURNIOLO, BELLINZONI, *G.* **49** II, 326). — Nadeln (aus Alkohol). F: 92—93°. Sehr schwer löslich in Wasser, löslich in Chloroform, Äther und Ligroin, leicht löslich in Alkohol.

Triphenylarsinoxyd $C_{18}H_{15}OAs = (C_6H_5)_3AsO$ bezw. sein Hydrat $C_{18}H_{17}O_2As = (C_6H_5)_3As(OH)_2$ und Salze der Typen $(C_6H_5)_3As(OH)\cdot Ac$ und $(C_6H_5)_3AsAc_2$ *(S. 846)*. — Molybdat $(C_6H_5)_3AsMo_2O_7$. *B.* Durch allmählichen Zusatz von Salzsäure zu einer siedenden Lösung von Triphenylarsinoxyd in Natriummolybdat-Lösung (ROSENHEIM, BILECKI, *B.* **46**, 556). Gelber amorpher Niederschlag.

Bis-[4-nitro-phenyl]-hydroxyarsin, Bis-[4-nitro-phenyl]-arsenhydroxyd $C_{12}H_9O_5N_2As = (O_2N\cdot C_6H_4)_2As\cdot OH$. *B.* Durch Reduktion von Bis-[4-nitro-phenyl]-arsinsäure mit Jodwasserstoff in Eisessig (BART, D. R. P. 254345; *C.* **1913** I, 196; *Frdl.* **10**, 1258). — Krystalle (aus Eisessig). Verpufft beim Erhitzen. Unlöslich in Alkohol und Wasser. Löst sich in Natronlauge mit gelber Farbe; unlöslich in Sodalösung. — Liefert beim Erwärmen mit Natrium-[4-nitro-benzolisodiazotat] in der berechneten Menge verd. Natronlauge auf 75—80° Tris-[4-nitro-phenyl]-arsinoxyd.

Tris-[4-nitro-phenyl]-arsinoxyd $C_{18}H_{12}O_7N_3As = (O_2N\cdot C_6H_4)_3AsO$. *B.* Durch Erwärmen von Natrium-[4-nitro-benzolisodiazotat] mit Bis-[4-nitro-phenyl]-hydroxyarsin in der berechneten Menge verd. Natronlauge auf 75—80° (BART, D. R. P. 254345; *C.* **1913 I**, 196; *Frdl.* **10**, 1258). — Braune Krystalle (aus Eisessig + Alkohol). Verpufft beim Erhitzen. Unlöslich in Wasser und Alkohol; unlöslich in Sodalösung, löst sich in Natronlauge mit gelber Farbe.

B. Hydroxyarsino-derivate der Amine.

Tris-[4-acetamino-phenyl]-arsinoxyd $C_{24}H_{24}O_4N_3As = (CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4)_3AsO$ *(S. 857)*. *B.* Durch Oxydation von Tris-[4-acetamino-phenyl]-arsin mit Jod in essigsaurer Lösung in Gegenwart von Natriumacetat (EHRLICH, BERTHEIM, *B.* **43**, 925).

C. Hydroxyarsino-derivate der Oxy-amine.

Bis-[3-amino-4-oxy-phenyl]-hydroxyarsin, Bis-[3-amino-4-oxy-phenyl]-arsenhydroxyd $C_{12}H_{13}O_3N_2As$ $[H_2N\cdot C_6H_3(OH)]_2As\cdot OH$ bezw. seine Salze $[H_2N\cdot C_6H_3(OH)]_2As\cdot Ac$. — Bis-[3-amino-4-oxy-phenyl]-chlorarsin, Bis-[3-amino-4-oxy-phenyl]-arsenchlorid $[H_2N\cdot C_6H_3(OH)]_2AsCl$. *B.* Durch Reduktion von Bis-[3-nitro-4-oxy-phenyl]-arsinsäure in verd. Natronlauge mit überschüssigem $Na_2S_2O_4$ in Gegenwart von Magnesiumchlorid bei 60° in einer Kohlendioxyd-Atmosphäre und Behandlung des Reaktionsprodukts mit konz. Salzsäure (FARGHER, *Soc.* **115**, 987). — $C_{12}H_{12}O_2N_2AsCl + 2HCl$. Blättchen. Färbt sich von 170° an dunkel; F: 215° (korr.). Leicht löslich in Wasser und Methanol; schwer löslich in konz. Salzsäure.

3. Verbindungen, die die Gruppe AsO_2H_2 enthalten[1]).

A. Arsinigsäuren der Kohlenwasserstoffe.

Monoarsinigsäuren $C_nH_{2n-5}O_2As$.

1. Benzolarsinigsäure, Phenylarsinigsäure $C_6H_7O_2As = C_6H_5\cdot As(OH)_2$ bezw. $C_6H_5\cdot AsH(:O)\cdot OH$.

Phenylarsinigsäureanhydrid, Phenylarsenoxyd $C_6H_5OAs = C_6H_5\cdot AsO$ *(S. 858)*. Die alkoh. Lösung gibt beim Einleiten von Phosphorwasserstoff ein hellgelbes, in Wasser, Alkohol, Alkalien und Säuren schwer lösliches Pulver (Höchster Farbw., D. R. P. 269700; *C.* **1914** I, 714; *Frdl.* **11**, 1076). Liefert bei Einw. von Quecksilberchlorid in verd. Natronlauge auf dem Wasserbad Quecksilberdiphenyl (H. F., D. R. P. 272289; *C.* **1914 I**, 1469; *Frdl.*

[1]) Die Nomenklatur wurde in Analogie zu den entsprechenden Phosphor-Verbindungen gestaltet; vgl. S. 425 Anm.

11, 1121). Bei längerer Einw. von Methyljodid in wäßrig-alkoholischer Natronlauge erhält man Methylphenylarsinsäure (s. u.) (BERTHEIM, *B.* **48**, 352). Phenylarsenoxyd gibt mit 3-Amino-4-oxy-phenylarsin in alkoh. Salzsäure + Benzol unter Kühlung und Luftabschluß 3-Amino-4-oxy-arsenobenzol (H. F., D. R. P. 254187; *C.* **1913** I, 134; *Frdl.* **11**, 1068). Bei gemeinsamer Reduktion von Phenylarsenoxyd und 3-Amino-4-oxy-phenylarsenoxyd in wäßrig-methylalkoholischer Natronlauge mit $Na_2S_2O_4$ entsteht 3-Amino-4-oxy-arsenobenzol (H. F., D. R. P. 251104; *C.* **1912** II, 1414; *Frdl.* **11**, 1071).

Methylphenylarsinsäure $C_7H_9O_2As$ = $(CH_3)(C_6H_5)AsO\cdot OH$. *B.* Durch längere Einw. von Methyljodid auf Phenylarsenoxyd in wäßrig-alkoholischer Natronlauge (BERTHEIM, *B.* **48**, 352). — Nadeln (aus wäßr. Aceton). F: 179,5°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig, ziemlich schwer in Aceton und Äther. — Läßt sich mit Bariumhydroxyd in Gegenwart von Lackmus titrieren. — $AgC_7H_8O_2As$. Zähe Masse. — Bariumsalz. Hygroskopisches Pulver. Die wäßr. Lösung reagiert schwach sauer. — Quecksilbersalz. Weniger löslich als das Silbersalz. — Bleisalz. Leicht löslich in Wasser. — $C_7H_9O_2As + HCl$. Wird durch Wasser hydrolysiert. — $C_7H_9O_2As + HNO_3$. Krystalle.

Äthylphenylarsinsäure $C_8H_{11}O_2As$ = $(C_2H_5)(C_6H_5)AsO\cdot OH$. *B.* Durch längere Einw. von Äthyljodid auf Phenylarsenoxyd in wäßrig-alkoholischer Natronlauge (BERTHEIM, *B.* **48**, 354). — Prismen (aus Essigester). F: 108° (bei raschem Erhitzen). Sehr leicht löslich in Wasser, Chloroform, Methanol, Alkohol und Eisessig, schwerer in Aceton und Benzol, schwer in Äther und Petroläther.

Isoamylphenylarsinsäure $C_{11}H_{17}O_2As$ = $(C_5H_{11})(C_6H_5)AsO\cdot OH$. *B.* Aus Phenylarsenoxyd und Isoamyljodid bei längerer Einw. in wäßrig-alkoholischer Natronlauge (BERTHEIM, *B.* **48**, 355). — Prismen (aus Wasser). F: 108°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Methanol, leicht in Äther, Eisessig, Aceton, Chloroform, Essigester und Benzol, schwer in Ligroin.

Diphenylarsinsäure $C_{12}H_{11}O_2As$ = $(C_6H_5)_2AsO\cdot OH$ *(S. 859)*. *B.* Aus Diphenylcyanarsin durch Erwärmen mit konz. Salpetersäure auf dem Wasserbad, beim Behandeln mit Wasserstoffperoxyd oder bei Einw. von Bromwasser (STURNIOLO, BELLINZONI, *G.* **49** II, 327). Durch Oxydation von Bis-diphenylarsen an der Luft in Benzol (SCHLENK, *A.* **394**, 220; vgl. auch PORTER, BORGSTROM, *Am. Soc.* **41**, 2050) oder ohne Lösungsmittel (P., B.). — Nadeln (aus Wasser). F: 172° (ST., BE.). Krystalle (aus Ligroin). F: 171° (SCH.). — $2C_{12}H_{11}O_2As + HCl$. Monokline Krystalle (GRIGNARD, RIVAT, *C. r.* **169**, 126, 129). F: 111° bis 111,5° (im geschlossenen Rohr). Ziemlich leicht löslich in Chloroform, sehr schwer in Äther und Benzol. Spaltet beim Erhitzen oder bei Einw. von Wasser Salzsäure ab. — $C_{12}H_{11}O_2As + HCl$. Monokline Prismen. F: 134° (im geschlossenen Rohr) (G., R.). Spaltet beim Erhitzen oder bei Einw. von Wasser Salzsäure ab. — $2C_{12}H_{11}O_2As + HBr$. Monokline Krystalle. F: 119,5—120° (im geschlossenen Rohr) (G., R.). Löslich in Chloroform, sehr schwer löslich in Äther. Wird durch Wasser hydrolysiert. — $C_{12}H_{11}O_2As + HBr$. Monokline Krystalle. F: 126—126,5° (im geschlossenen Rohr; unter geringer Zersetzung) (G., R.). Wird durch Wasser hydrolysiert. — Komplexes Salz des Molybdats mit Guanidin $(CH_6N_3)_2H[As(C_6H_5)_2(Mo_2O_7)(OH)_2] + H_2O$. Tafeln (aus Wasser) (ROSENHEIM, BILECKI, *B.* **46**, 555). Elektrische Leitfähigkeit von Lösungen in Wasser und verd. Natronlauge bei 25°: R., BI.

4-Chlor-phenylarsinigsäure-anhydrid, 4-Chlor-phenylarsenoxyd C_6H_4OClAs = $C_6H_4Cl\cdot AsO$. *B.* Durch Reduktion von 4-Chlor-phenylarsonsäure mit schwefliger Säure und Jodwasserstoffsäure (Höchster Farbw., D. R. P. 272289; *C.* **1914** I, 1469; *Frdl.* **11**, 1121). — Einw. von Quecksilberchlorid in verd. Natronlauge bei 0°: H. F.

4-Jod-phenylarsinigsäure-anhydrid, 4-Jod-phenylarsenoxyd C_6H_4OIAs = $C_6H_4I\cdot AsO$ *(S. 860)*. Vgl. dazu auch MAMELI, PATTA, *G.* **40** I, 136. — Wird durch Wasserstoffperoxyd in alkal. Lösung zu 4-Jod-phenylarsonsäure oxydiert (BERTHEIM, *B.* **47**, 276).

2-Nitro-phenylarsinigsäure-anhydrid, 2-Nitro-phenylarsenoxyd $C_6H_4O_3NAs$ = $O_2N\cdot C_6H_4\cdot AsO$ [1]). Die Lösung in Äther + alkoh. Salzsäure liefert bei längerem Belichten im geschlossenen Gefäß 2-Nitroso-phenylarsonsäure (?) (S. 449) (KARRER, *B.* **47**, 1785).

4-Nitro-benzol-arsinigsäure-(1), 4-Nitro-phenylarsinigsäure $C_6H_6O_4NAs$ = $O_2N\cdot C_6H_4\cdot As(OH)_2$ bezw. $O_2N\cdot C_6H_4\cdot AsH(:O)\cdot OH$. *B.* Durch Reduktion von 4-Nitrophenylarsonsäure mit schwefliger Säure in schwefelsaurer Lösung bei 15° (BART, *A.* **429**, 101; vgl. B., D. R. P. 250264; *C.* **1912** II, 882; *Frdl.* **10**, 1254). — Gelbes mikrokrystallinisches Pulver. Verpufft beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Unlöslich in Wasser. Löst sich in

[1]) Bildung und Eigenschaften dieser Verbindung werden nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks [1. I. 1920] von KALB (*A.* **423**, 55) beschrieben.

Natronlauge und wird durch Kohlensäure aus der Lösung wieder ausgefällt. — Gibt mit 4-Nitro-benzoldiazohydroxyd in schwach alkalischer Lösung Bis-[4-nitro-phenyl]-arsinsäure (B., *A.* **429**, 102; D. R. P. 250264). Umsetzung des Magnesiumsalzes mit neutralisierter 4-Nitro-benzoldiazo-Lösung in Gegenwart von Kupferpulver: B., D. R. P. 254092; *C.* **1913 I**, 196; *Frdl.* **11**, 1030.

Bis-[4-nitro-phenyl]-arsinsäure $C_{12}H_9O_6N_2As = (O_2N \cdot C_6H_4)_2AsO \cdot OH$. *B.* Durch Einw. von 4-Nitro-phenylarsinigsäure auf 4-Nitro-benzoldiazohydroxyd in schwach alkalischer Lösung (BART, *A.* **429**, 102; D. R. P. 250264; *C.* **1912** II, 882; *Frdl.* **10**, 1254). — Hellgelbe Krystalle (aus 50%igem Alkohol oder Eisessig). F: 278°. Schwer löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther, Benzol und Chloroform. — Die Alkali- und Erdalkalisalze lösen sich leicht in Wasser.

2.4 - Dinitro - phenylarsinigsäure - anhydrid, 2.4 - Dinitro - phenylarsenoxyd $C_6H_3O_5N_2As = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot AsO$. *B.* Durch Einw. von Phosphortrichlorid auf 2.4-Dinitro-phenylarsonsäure in Äther und nachfolgende Behandlung mit Wasser (KARRER, *B.* **47**, 2276, 2280). — Gelbe Krystalle. Unlöslich in Äther, Benzol, Alkohol und kaltem Wasser. Unlöslich in verd. Säuren; löst sich in überschüssiger Natronlauge mit gelber Farbe. — Löst sich in salzsäurehaltigem Alkohol und Äther unter Bildung von 2.4-Dinitro-phenyl-arsendichlorid (S. 431).

3 - Nitro - 4 - azido - phenylarsinigsäure - anhydrid, 3-Nitro-4-azido-phenylarsenoxyd $C_6H_3O_3N_4As = N_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot AsO$. *B.* Durch Einw. von Natriumazid-Lösung auf diazotiertes 3-Nitro-4-amino-phenylarsenoxyd (KARRER, *B.* **46**, 253). — Pulver. Leicht löslich in Alkohol und Methanol. Leicht löslich in verd. Natronlauge, schwer in Sodalösung.

2. Toluol-ω-arsinigsäure, Benzylarsinigsäure $C_7H_9O_2As = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot As(OH)_2$ bezw. $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot AsH(:O) \cdot OH$.

Phenylbenzylarsinsäure $C_{13}H_{13}O_2As = (C_6H_5)(C_6H_5 \cdot CH_2)AsO \cdot OH$. *B.* Durch längere Einw. von Benzylchlorid auf Phenylarsenoxyd in wäßrig-alkoholischer Natronlauge (BERTHEIM, *B.* **48**, 357). — Nadeln (aus Alkohol). F: 206—207° (bei raschem Erhitzen). Schwer löslich in Wasser, Äther und Aceton, leicht in Methanol und Eisessig. — Wird durch heiße konzentrierte Salzsäure in Benzylchlorid und Phenylarsendichlorid gespalten.

B. Arsinigsäuren der Oxy-Verbindungen.

Arsinigsäuren des Phenols $C_6H_6O = HO \cdot C_6H_5$.

1-Oxy-benzol-arsinigsäure-(4)-anhydrid, 4-Oxy-phenylarsinigsäure-anhydrid, 4-Oxy-phenylarsenoxyd $C_6H_5O_2As = HO \cdot C_6H_4 \cdot AsO$ *(S. 863)*. Gibt bei der elektrolytischen Reduktion in alkal. Lösung zunächst p.p'-Arsenophenol, bei längerer Elektrolyse 4-Oxy-phenylarsin (BART, D. R. P. 270568; *C.* **1914** I, 1039; *Frdl.* **11**, 1050). Gibt mit 4-Amino-phenylarsin in wäßrig-methylalkoholischer Salzsäure 4'-Amino-4-oxy-arsenobenzol (Höchster Farbw., D. R. P. 254187; *C.* **1913** I, 134; *Frdl.* **11**, 1068).

[2-Oxy-phenyl]-[4(?)-oxy-phenyl]-arsinsäure $C_{12}H_{11}O_4As = (HO \cdot C_6H_4)_2AsO \cdot OH$. *B.* Neben anderen Produkten beim Zusammenschmelzen von Phenol mit Arsensäure bei 155—160° (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **41**, 1449). — Nadeln (aus Wasser), Prismen (aus 50%iger Essigsäure). F: 215—217° (unkorr.; Zers.). Unlöslich in Benzol und Chloroform, sehr schwer löslich in Aceton und Äther, schwer in kaltem Alkohol, löslich in siedendem Wasser, heißem Eisessig und kaltem Methanol. Leicht löslich in Alkalien, Alkalicarbonat-Lösungen und in verd. Salzsäure. — Kuppelt mit diazotierter Sulfanilsäure in alkal. Lösung unter Bildung einer orangefarbenen Lösung. — Gibt mit Ferrichlorid eine tiefweinrote Färbung.

Bis-[4-oxy-phenyl]-arsinsäure $C_{12}H_{11}O_4As = (HO \cdot C_6H_4)_2AsO \cdot OH$ *(S. 863)*. *B.* {Durch Diazotieren von ...... (BENDA, *B.* **41**, 2371}; vgl. FARGHER, *Soc.* **115**, 986). Neben anderen Produkten beim Zusammenschmelzen von Phenol mit Arsensäure bei 155—160° (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **41**, 1448). — Krystalle (aus Essigsäure oder Wasser). F: 250—251° (unkorr.; Zers.) (J., H.), 259° (korr.; Zers.) (F.). Leicht löslich in Methanol, sehr schwer in Aceton und Chloroform (J., H.; F.). Leicht löslich in 10%iger Salzsäure (J., H.). — Gibt beim Behandeln mit Salpeterschwefelsäure bei —5° bis —3° Bis-[3-nitro-4-oxy-phenyl]-arsinsäure (F.). Kuppelt mit diazotierter Sulfanilsäure in alkal. Lösung unter Bildung einer orangefarbenen Lösung (J., H.).

3.5-Dichlor-4-oxy-phenylarsinigsäure-anhydrid, 3.5-Dichlor-4-oxy-phenylarsenoxyd $C_6H_3O_2Cl_2As$ = HO·$C_6H_2Cl_2$·AsO. *B.* Durch gelinde Reduktion von 3.5-Dichlor-4-oxy-phenylarsonsäure (Höchster Farbw., D. R. P. 251104; *C.* **1912** II, 1414; *Frdl.* **11**, 1070). — Prismen. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser. Leicht löslich in Natronlauge und Sodalösung. — Gibt mit 3-Amino-4-oxy-phenylarsenoxyd in wäßrig-methylalkoholischer Natronlauge bei der Reduktion mit $Na_2S_2O_4$ 3'.5'-Dichlor-3-amino-4.4'-dioxy-arsenobenzol.

3-Nitro-4-oxy-phenylarsinigsäure-anhydrid, 3-Nitro-4-oxy-phenylarsenoxyd $C_6H_4O_4NAs$ = HO·$C_6H_3(NO_2)$·AsO. *B.* Durch Reduktion von 3-Nitro-4-oxy-phenylarsonsäure mit schwefliger Säure in Gegenwart von Jodwasserstoff (Höchster Farbw., D. R. P. 264014; *C.* **1913** II, 1182; *Frdl.* **11**, 1055). — Hellgelbes Pulver, zersetzt sich beim Erhitzen unter Feuererscheinung (H. F., D. R. P. 264014). Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in kaltem Wasser (H. F., D. R. P. 264014). Löst sich in Alkalien mit orangegelber Farbe und scheidet sich aus der alkal. Lösung auf Zusatz von Mineralsäuren wieder ab (H. F., D. R. P. 264014). — Liefert bei der elektrolytischen Reduktion in Alkalicarbonat-Lösung an Bleielektroden in einer Kohlensäure-Atmosphäre 3-Amino-4-oxy-phenylarsin (Bart, D. R. P. 270568; *C.* **1914** I, 1039; *Frdl.* **11**, 1050), in wäßrig-alkoholischer Salzsäure an einer Quecksilber-Kathode 3-Nitro-4-oxy-phenylarsin (B.). Gibt bei der Reduktion mit Zinnchlorür in wäßrig-methylalkoholischer Salzsäure bei —15° bis —10° 3.3'-Dinitro-4.4'-dioxy-arsenobenzol (H. F., D. R. P. 269886; *C.* **1914** I, 718; *Frdl.* **11**, 1039); das gleiche Produkt entsteht beim Erwärmen mit wäßr. unterphosphoriger Säure auf dem Wasserbad (H. F., D. R. P. 269887; *C.* **1914** I, 718; *Frdl.* **11**, 1040) oder beim Aufkochen mit unterphosphoriger Säure und Essigsäure (H. F., D. R. P. 271894; *C.* **1914** I, 1319; *Frdl.* **11**, 1041). Beim Aufkochen mit unterphosphoriger Säure und Essigsäure unter Zusatz von Kaliumjodid erhält man 3.3'-Diamino-4.4'-dioxy-arsenobenzol (H. F., D. R. P. 271894). Beim Erwärmen mit Quecksilberchlorid in verd. Natronlauge entsteht Bis-[3-nitro-4-oxy-phenyl]-quecksilber (S. 560) (H. F., D. R. P. 272289; *C.* **1914** I, 1469; *Frdl.* **11**, 1121). 3-Nitro-4-oxy-phenyl-arsenoxyd liefert beim Erwärmen mit Rongalit in verd. Natronlauge Neosalvarsan (S. 508) (H. F., D. R. P. 264014).

Methyl-[3-nitro-4-oxy-phenyl]-arsinsäure $C_7H_8O_5NAs$ = $(CH_3)[HO \cdot C_6H_3(NO_2)]$·AsO·OH. *B.* Durch Einw. von Methyljodid auf 3-Nitro-4-oxy-phenyl-arsenoxyd in wäßrig-methylalkoholischer Natronlauge (Bertheim, *B.* **48**, 357). — Prismen (aus Essigsäure). F: 232—233° (Zers.). Leicht löslich in Eisessig, schwer in Wasser und Methanol, unlöslich in Chloroform, Benzol, Äther und Aceton. Leicht löslich in wäßrig-methylalkoholischer Salzsäure. — Gibt bei der Reduktion mit $Na_2S_2O_4$ in verd. Natronlauge Methyl-[3-amino-4-oxy-phenyl]-arsinsäure.

Bis-[3-nitro-4-oxy-phenyl]-arsinsäure $C_{12}H_9O_8N_2As$ = $[HO \cdot C_6H_3(NO_2)]_2$AsO·OH. *B.* Durch Behandeln von Bis-[4-oxy-phenyl]-arsinsäure mit Salpeterschwefelsäure bei —5° bis —3° (Fargher, *Soc.* **115**, 986). Durch Erwärmen von Bis-[3-nitro-4-amino-phenyl]-arsinsäure mit überschüssiger Kalilauge (F., *Soc.* **115**, 989). — Prismen (aus Essigsäure). F: 230° (korr., Zers.). Ziemlich leicht löslich in Eisessig, fast unlöslich in siedendem Wasser. — Die Lösung in verd. Natronlauge liefert bei der Reduktion mit überschüssigem $Na_2S_2O_4$ in Gegenwart von Magnesiumchlorid in einer Kohlendioxyd-Atmosphäre bei 60° und Behandlung des Reaktionsprodukts mit konz. Salzsäure Bis-[3-amino-4-oxy-phenyl]-chlorarsin-dihydrochlorid. Bei der Reduktion von Bis-[3-nitro-4-oxy-phenyl]-arsinsäure in verd. Natronlauge mit $Na_2S_2O_4$ bei 0—30° erhält man Bis-[3-amino-4-oxy-phenyl]-arsinsäure.

C. Arsinigsäuren der Oxo-Verbindungen.

Anthrachinon-arsinigsäure-(1)-anhydrid, Anthrachinonyl-(1)-arsenoxyd $C_{14}H_7O_3As$ = $C_6H_4(CO)_2C_6H_3$·AsO. *B.* Man reduziert Anthrachinon-arsonsäure-(1) mit $Na_2S_2O_4$ in verd. Natronlauge bei 60—65° und erhitzt das Reaktionsprodukt unter Luftzutritt mit Sodalösung (Benda, *J. pr.* [2] **95**, 85). — Schmutzig gelbes Pulver. Unlöslich oder sehr schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Sehr schwer löslich in Alkalien. — Gibt in alkal. Suspension bei der Oxydation mit Wasserstoffperoxyd Anthrachinon-arsonsäure-(1), bei der Reduktion mit $Na_2S_2O_4$ eine braunrote Lösung, die sich an der Luft zu Anthrachinon-arsonsäure-(1) oxydiert. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit braungelber Farbe; die Lösung scheidet auf Zusatz von Eiswasser gelbe Flocken ab.

D. Arsinigsäuren der Carbonsäuren.

Arsinigsäuren der Benzoesäure $C_7H_6O_2 = C_6H_5\cdot CO_2H$.

Benzol - carbonsäure - (1) - arsinigsäure - (2), Benzoesäure - arsinigsäure - (2), 2-Carboxy-phenylarsinigsäure $C_7H_7O_4As = (HO)_2As\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Durch Behandeln von 2-Dijodarsino-benzoesäure mit verd. Natronlauge (MICHAELIS, *B.* **48**, 872). — Leicht löslich in Wasser (M.). — Gibt beim Erhitzen mit phosphoriger Säure Arsenobenzol-dicarbonsäure-(2.2′) (M.). Liefert bei der elektrolytischen Reduktion in alkal. Lösung 2-Arsino-benzoesäure (BART, D. R. P. 270568; *C.* **1914** I, 1039; *Frdl.* **11**, 1050).

Benzol - carbonsäure - (1) - arsinigsäure - (4), Benzoesäure - arsinigsäure - (4), 4-Carboxy-phenylarsinigsäure $C_7H_7O_4As = (HO)_2As\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ *(S. 864)*. *B.* Durch Behandeln von 4-Dichlorarsino-benzoylchlorid mit heißer Alkalilauge (SIEBURG, *Ar.* **254**, 230). Aus 4-Arsenoso-benzoesäure (s. u.) durch Kochen mit Wasser (S., *Ar.* **254**, 226). Aus 4-Arsenoso-benzoesäureäthylester durch Behandeln mit Natronlauge (FOURNEAU, OECHSLIN, *Bl.* [4] **11**, 911)[1]. — Nadeln; schmilzt bis 280° nicht (F., OE.). Unlöslich in Äther (S.). — Gibt beim Kochen mit wäßriger phosphoriger Säure Arsenobenzol-dicarbonsäure-(4.4′) (MICHAELIS, *B.* **48**, 871).

4-Carboxy-phenylarsinigsäureanhydrid, 4-Carboxy-phenylarsenoxyd, 4-Arsenoso-benzoesäure $C_7H_5O_3As = OAs\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ *(S. 864)*. *B.* Durch Behandeln von 4-Dichlorarsino-benzoylchlorid mit Alkalilauge in der Kälte (SIEBURG, *Ar.* **254**, 230). — Amorphes Pulver (S., *Ar.* **254**, 226). Leicht löslich in Äther (S.). — Geht beim Kochen mit Wasser in Benzol-carbonsäure-(1)-arsinigsäure-(4) über (S.).

Benzoesäureäthylester - arsinigsäureanhydrid - (4), 4 - Arsenoso - benzoesäureäthylester $C_9H_9O_3As = OAs\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4-Dichlorarsino-benzoylchlorid und absol. Alkohol bei folgendem Zusatz von Sodalösung (FOURNEAU, OECHSLIN, *Bl.* [4] **11**, 910). — Amorphes Pulver. F: 277°. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol, löslich in heißem Amylalkohol. — Gibt beim Behandeln mit Natronlauge 4-Carboxy-phenylarsinigsäure[1]. Wird durch Wasserstoffperoxyd in alkal. Lösung zu Benzoesäureäthylester-arsonsäure-(4) oxydiert.

Benzoesäuremyricylester-arsinigsäureanhydrid-(4), 4-Arsenoso-benzoesäuremyricylester[2] $C_{38}H_{67}O_3As = OAs\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_{31}H_{63}$. *B.* Aus 4-Dichlorarsino-benzoylchlorid und Myricylalkohol in Benzol in Gegenwart von Pyridin bei nachfolgender Behandlung mit Sodalösung (SIEBURG, *Ar.* **254**, 243). — Schuppen. Leicht löslich in Alkohol, weniger in Äther und Kohlenwasserstoffen, unlöslich in Wasser. Unlöslich in Alkalilauge. — Liefert bei der Oxydation mit Wasserstoffperoxyd in Aceton Benzoesäuremyricylester-arsonsäure-(4), bei der Reduktion mit phosphoriger Säure in siedendem Aceton Arsenobenzol-dicarbonsäure-(4.4′)-dimyricylester.

Benzoesäure-[2-methoxy-phenylester]-arsinigsäureanhydrid-(4), 4-Arsenoso-benzoesäure-[2-methoxy-phenylester] $C_{14}H_{11}O_4As = OAs\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Dichlorarsino-benzoylchlorid und Guajacol in Benzol in Gegenwart von Pyridin bei nachfolgender Behandlung mit Sodalösung (FOURNEAU, OECHSLIN, *Bl.* [4] **11**, 913). — Nadeln (aus Aceton + Äther). F: 191° (MAQUENNEscher Block). Leicht löslich in Aceton, löslich in Alkohol, unlöslich in Äther und Wasser. — Gibt bei der Oxydation mit Wasserstoffperoxyd in Aceton Benzoesäure-[2-methoxy-phenylester]-arsonsäure-(4).

4 - Arsenoso - benzoesäure - [β - dimethylamino - α - äthyl - isopropylester] $C_{14}H_{20}O_3NAs = OAs\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C(CH_3)(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Durch Einw. von Sodalösung auf das Hydrochlorid des 4-Dichlorarsino-benzoesäure-[β-dimethylamino-α-äthyl-isopropylesters] in Äther (FOURNEAU, OECHSLIN, *Bl.* [4] **11**, 913). — Liefert bei der Reduktion mit $Na_2S_2O_4$ Arsenobenzol-dicarbonsäure-(4.4′)-bis-[β-dimethylamino-α-äthyl-isopropylester]. Gibt beim Behandeln mit äther. Salzsäure das Ausgangsprodukt zurück. — Hydrochlorid. Öl. Ruft auf der Zunge intensives Prickeln hervor.

[1]) FOURNEAU, OECHSLIN glauben bei dieser Reaktion 4-Carboxy-phenylarsenoxyd erhalten zu haben; die Eigenschaften ihrer Verbindung sprechen aber mehr für das Vorliegen der Säure.

[2]) Zur Zusammensetzung des Myricylalkohols vgl. Ergw. Bd. I, S. 222 Anm. 4; Bd. IX, S. 65 Anm. 2.

[4-Arsenoso-benzamino]-essigsäure, 4-Arsenoso-hippursäure $C_9H_8O_4NAs$ = $OAs \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus Glykokoll und 4-Dichlorarsino-benzoylchlorid in alkal. Lösung (HUGOUNENQ, MOREL, *C.* **1913** I, 2120). — Wird durch Wasserstoffperoxyd in alkal. Lösung zu Hippursäure-arsonsäure-(4) und Benzoesäure-arsonsäure-(4) oxydiert.

α-[4-Arsenoso-benzamino]-propionsäure, N-[4-Arsenoso-benzoyl]-dl-alanin $C_{10}H_{10}O_4NAs = OAs \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Aus 4-Dichlorarsino-benzoylchlorid und dl-Alanin in Natriumdicarbonat-Lösung, zuletzt unter Erwärmen auf 35—40° (SIEBURG, *Ar.* **254**, 232). — Amorphes Pulver. Zersetzt sich beim Erhitzen unter Braunfärbung. Leicht löslich in Alkohol und Methanol, schwer in Äther, sehr schwer in Chloroform und Kohlenwasserstoffen, unlöslich in Wasser. Leicht löslich in Alkalien, unlöslich in verd. Salzsäure. — Wird durch Wasserstoffperoxyd in alkal. Lösung zu N-[4-Arsono-benzoyl]-dl-alanin oxydiert. Gibt bei der Reduktion mit Natriumamalgam in Wasser unter Kühlung Arsenobenzol-dicarbonsäure-(4.4′)-bis-[α-carboxy-äthylamid].

α-[4-Arsenoso-benzamino]-isocapronsäure, N-[4-Arsenoso-benzoyl]-dl-leucin $C_{13}H_{16}O_4NAs = OAs \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus 4-Dichlorarsino-benzoylchlorid und dl-Leucin in Natriumdicarbonat-Lösung (SIEBURG, *Ar.* **254**, 231, 237). — Amorphes Pulver. Zersetzt sich beim Erhitzen unter Braunfärbung. Leicht löslich in Methanol und Alkohol, schwer in Äther, sehr schwer in Chloroform und Kohlenwasserstoffen, unlöslich in Wasser. Leicht löslich in Alkalien, unlöslich in verd. Salzsäure. — Gibt bei der Oxydation mit Wasserstoffperoxyd in alkal. Lösung N-[4-Arsono-benzoyl]-dl-leucin, bei der Reduktion mit Natriumamalgam in Wasser Arsenobenzol-dicarbonsäure-(4.4′)-bis-[α-carboxy-isoamylamid].

α-[4-Arsenoso-benzamino]-β-phenyl-propionsäure, N-[4-Arsenoso-benzoyl]-dl-phenylalanin $C_{16}H_{14}O_4NAs = OAs \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Aus 4-Dichlorarsino-benzoylchlorid und dl-Phenylalanin in Natriumdicarbonat-Lösung (SIEBURG, *Ar.* **254**, 231, 234). — Amorphes Pulver. Zersetzt sich beim Erhitzen unter Braunfärbung. Leicht löslich in Methanol und Alkohol, schwer in Äther, sehr schwer in Chloroform und Kohlenwasserstoffen, unlöslich in Wasser. Leicht löslich in Alkalien, unlöslich in verd. Salzsäure. — Gibt bei der Oxydation mit Wasserstoffperoxyd in alkal. Lösung N-[4-Arsono-benzoyl]-dl-phenylalanin, bei der Reduktion mit Natriumamalgam in Wasser Arsenobenzol-dicarbonsäure-(4.4′)-bis-[β-phenyl-α-carboxy-äthylamid].

α-[4-Arsenoso-benzamino]-β-[4-oxy-phenyl]-propionsäure, N-[4-Arsenoso-benzoyl]-dl-tyrosin $C_{16}H_{14}O_5NAs = OAs \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Aus 4-Dichlorarsino-benzoylchlorid und dl-Tyrosin in mit Natronlauge alkalisch gehaltener Lösung unter Kühlung (SIEBURG, *Ar.* **254**, 231, 235). — Amorphes Pulver. Zersetzt sich beim Erhitzen unter Dunkelfärbung. Leicht löslich in Alkohol und Methanol, schwer in Äther, sehr schwer in Chloroform, Kohlenwasserstoffen und Wasser. Leicht löslich in Alkalien, unlöslich in verd. Salzsäure. — Wird durch Wasserstoffperoxyd in alkal. Lösung zu N-[4-Arsono-benzoyl]-dl-tyrosin oxydiert, durch Natriumamalgam in Wasser zu Arsenobenzol-dicarbonsäure-(4.4′)-bis-[β-(4-oxy-phenyl)-α-carboxy-äthylamid] reduziert.

[4-Arsenoso-benzamino]-bernsteinsäure, N-[4-Arsenoso-benzoyl]-dl-asparaginsäure $C_{11}H_{10}O_6NAs = OAs \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 4-Dichlorarsino-benzoylchlorid und dl-Asparaginsäure in Natriumdicarbonat-Lösung (SIEBURG, *Ar.* **254**, 231, 239). — Amorphes Pulver. Zersetzt sich beim Erhitzen unter Dunkelfärbung. Leicht löslich in Methanol und Alkohol, schwer in Äther, sehr schwer in Chloroform, Kohlenwasserstoffen und Wasser. Leicht löslich in Alkalien, unlöslich in verd. Salzsäure. — Gibt bei der Oxydation mit Wasserstoffperoxyd in alkal. Lösung N-[4-Arsono-benzoyl]-dl-asparaginsäure, bei der Reduktion mit Natriumamalgam in Wasser Arsenobenzol-dicarbonsäure-(4.4′)-bis-[α.β-dicarboxy-äthylamid].

α-[4-Arsenoso-benzamino]-glutarsäure, N-[4-Arsenoso-benzoyl]-dl-glutaminsäure $C_{12}H_{12}O_6NAs = OAs \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 4-Dichlorarsino-benzoylchlorid und dl-Glutaminsäure in Natriumdicarbonat-Lösung (SIEBURG, *Ar.* **254**, 231, 240). — Amorphes Pulver. Zersetzt sich beim Erhitzen unter Dunkelfärbung. Leicht löslich in Methanol und Alkohol, schwer in Äther, sehr schwer in Chloroform und Kohlenwasserstoffen. Leicht löslich in Alkalien, unlöslich in verd. Salzsäure. — Geht beim Aufbewahren an der Luft in eine glasige Masse über. Gibt bei der Oxydation mit Wasserstoffperoxyd in alkal. Lösung N-[4-Arsono-benzoyl]-dl-glutaminsäure, bei der Reduktion mit Natriumamalgam in Wasser Arsenobenzol-dicarbonsäure-(4.4′)-bis-[α.γ-dicarboxy-propylamid].

1.5-Bis-[4-arsenoso-benzamino]-pentan, N.N′-Bis-[4-arsenoso-benzoyl]-pentamethylendiamin $C_{19}H_{20}O_4N_2As_2 = OAs \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot [CH_2]_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot AsO$. *B.* Aus 4-Dichlorarsino-benzoylchlorid und Pentamethylendiamin in verd. Natronlauge unter Kühlung

(SIEBURG, *Ar.* **254**, 241). — Glasige Masse. Unlöslich in den üblichen Lösungsmitteln. Löslich in verd. Natronlauge. — Einw. von Wasserstoffperoxyd in alkal. Lösung: S. Verhalten bei der Reduktion mit Natriumamalgam in wäßr. Lösung: S.

Bis-[4-carboxy-phenyl]-arsinsäure $C_{14}H_{11}O_6As = (HO_2C\cdot C_6H_4)_2AsO\cdot OH$ *(S. 864)*. *B.* Durch Diazotieren von Bis-[4-amino-phenyl]-arsinsäure, Behandeln des Reaktionsprodukts mit Cuprocyanid und Verseifen des erhaltenen Dinitrils (OECHSLIN, *C.* **1911** II, 1127). — Krystalle (aus konz. Salzsäure).

E. Arsinigsäuren der Amine.

Arsinigsäuren des Anilins $C_6H_7N = C_6H_5\cdot NH_2$.

1-Amino-benzol-arsinigsäure-(4)-anhydrid, 4-Amino-phenylarsinigsäureanhydrid, 4-Amino-phenylarsenoxyd $C_6H_6ONAs = H_2N\cdot C_6H_4\cdot AsO$ *(S. 865)*. *B.* Zur Bildung aus 4-Amino-phenylarsonsäure durch Reduktion vgl. a. EHRLICH, BERTHEIM, *B.* **43**, 918. Bei der Reduktion von 4-Nitroso-phenylarsonsäure mit schwefliger Säure oder mit Phenylhydrazin (KARRER, *B.* **45**, 2066). Durch Behandeln von 4-Amino-phenylarsendichlorid-hydrochlorid mit verd. Natronlauge (E., B.) oder mit wäßr. Ammoniak (B., *B.* **44**, 1071). — Die wasserfreie Verbindung schmilzt bei 100° teilweise, wird bei weiterem Erhitzen wieder fest und schmilzt dann wieder bei 185—186° (E., B.). Sehr leicht löslich in Methanol, leicht in Pyridin, schwerer in Essigester, schwer in kaltem Wasser, unlöslich in Kohlenwasserstoffen (E., B.). Die wäßr. Lösung reagiert neutral (E., B.). — Reduziert siedende FEHLINGsche Lösung und ammoniakalische Silberlösung (E., B.). Wird durch Wasserstoffperoxyd in alkal. Lösung oder durch Jod in schwach essigsaurer Lösung zu 4-Amino-phenylarsonsäure oxydiert (E. B.). Gibt bei der elektrolytischen Reduktion unter Luftabschluß in saurer Lösung an einer Quecksilber-Kathode 4-Amino-phenylarsin, bei der elektrolytischen Reduktion in alkal. Lösung unter Luftabschluß an einer Blei-Kathode 4.4'-Diamino-arsenobenzol (FICHTER, ELKIND, *B.* **49**, 243). 4.4'-Diamino-arsenobenzol entsteht auch bei der Reduktion mit Natriumamalgam in Methanol oder mit Zinnchlorür in wäßrig-methylalkoholischer Salzsäure unter Kühlung (E., B., *B.* **44**, 1262) oder bei der Reduktion mit $Na_2S_2O_4$-Lösung (Höchster Farbw., D. R. P. 270258; *C.* **1914** I, 928; *Frdl.* **11**, 1066). 4-Amino-phenylarsenoxyd gibt beim Behandeln mit Salzsäure unter Kühlung 4-Amino-phenylarsendichlorid; reagiert analog mit Bromwasserstoff und Jodwasserstoff (B., *B.* **44**, 1070). Zersetzt sich bei kurzem Kochen mit verd. Salzsäure unter Bildung von Anilin und Tris-[4-amino-phenyl]-arsin; dieses entsteht auch bei längerem Aufbewahren von 4-Amino-phenylarsenoxyd in Weinsäure-Lösung (E., B., *B.* **43**, 923). Reagiert mit Phosphorwasserstoff unter Bildung eines Produkts, das sich mit Silbernitrat in Eisessig + Methanol zu einem schwarzen Pulver umsetzt (Höchster Farbw., D. R. P. 270259; *C.* **1914** I, 929; *Frdl.* **11**, 1067). Liefert in Natronlauge gelöst bei Einw. von Quecksilberoxyd Bis-[4-amino-phenyl]-quecksilber (H. F., D. R. P. 272289; *C.* **1914** I, 1469; *Frdl.* **11**, 1121). Gibt mit Arsentrichlorid bei der Einw. von Zinnchlorür in wäßrig-methylalkoholischer Salzsäure unter Kühlung einen braungelben Niederschlag (löslich in wäßr. Pyridin; löslich in heißer verdünnter Salzsäure; die Lösung in verd. Salzsäure gibt mit verd. Schwefelsäure oder überschüssiger Natronlauge Niederschläge) (H. F., D. R. P. 270254; *C.* **1914** I, 829; *Frdl.* **11**, 1073). Beim Einleiten von Selenwasserstoff in die alkoh. Lösung erhält man 4-Amino-phenylarsenselenid (H. F., D. R. P. 269700; *C.* **1914** I, 714; *Frdl.* **11**, 1076). Diazotiertes 4-Amino-phenylarsenoxyd kuppelt mit dem Natriumsalz der Naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.6) zu einem Farbstoff, der rotstichiggelbe Färbungen liefert (E., B., *B.* **43**, 922). Die Lösung von 4-Amino-phenylarsenoxyd in verd. Natronlauge liefert bei längerer Einw. von Chloressigsäure Carboxymethyl-[4-amino-phenyl]-arsinsäure (E., B., *B.* **43**, 925). Reagiert mit 4-Amino-phenylarsin in verd. Salzsäure unter Bildung von 4.4'-Diamino-arsenobenzol (H. F., D. R. P. 254187; *C.* **1913** I, 134; *Frdl.* **11**, 1068). Bei der Reduktion eines Gemisches mit 3-Amino-4-oxy-phenylarsonsäure in alkoh. Salzsäure mit Zinnchlorür in Gegenwart von Jodwasserstoffsäure bei —10° erhält man 3.4'-Diamino-4-oxy-arsenobenzol (H. F., D. R. P. 251104; *C.* **1912** II, 1414; *Frdl.* **11**, 1071). — Physiologische Wirkung: B., E., *B.* **44**, 1267; BLUMENTHAL, NAVASSART, *Bio. Z.* **32**, 392.

4-Dimethylamino-phenylarsinigsäureanhydrid, 4-Dimethylamino-phenylarsenoxyd $C_8H_{10}ONAs = (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot AsO$ *(S. 865)*. Liefert beim Erwärmen mit Salpeterschwefelsäure auf dem Wasserbad 3.5-Dinitro-4-methylnitramino-phenylarsonsäure (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 285572; *C.* **1915** II, 449; *Frdl.* **12**, 834). — Physiologische Wirkung: BLUMENTHAL, NAVASSART, *Bio. Z.* **32**, 388, 392.

4 - Acetamino - phenylarsinigsäureanhydrid, 4 - Acetamino - phenylarsenoxyd $C_8H_8O_2NAs = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot AsO$. *B.* Durch Reduktion von 4-Acetamino-phenylarsonsäure mit schwefliger Säure in schwefelsaurer Lösung in Gegenwart von Jodwasserstoff (BERTHEIM, *B.* **44**, 1073). Durch Behandeln von 4-Acetamino-phenylarsendichlorid mit Natronlauge (B.). Durch Schütteln einer wäßr. Suspension von 4-Amino-phenylarsenoxyd mit Essigsäureanhydrid (B.). — 4-Acetamino-phenylarsenoxyd scheidet sich aus alkal. Lösung auf Zusatz von Essigsäure mit 1 Mol Krystallwasser, auf Zusatz von Ammoniumchlorid in wasserfreier Form ab. Die wasserfreie Form ist undeutlich krystallinisch. Färbt sich von ca. 280° an dunkler; F: ca. 288—289° (Zers.). Ziemlich leicht löslich in heißer 50%iger Essigsäure, schwerer in Eisessig, sehr schwer in siedendem Wasser, unlöslich in Methanol und Alkohol. Löslich in Natronlauge, unlöslich in Sodalösung und verd. Mineralsäuren. — Die wasserhaltige Form schmilzt bei 100° teilweise unter Zersetzung, bei 271° zum zweitenmal. Zersetzt sich beim Erhitzen im Vakuum und bei längerem Aufbewahren im Exsiccator. Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol, Methanol, Aceton, Eisessig und Pyridin, unlöslich in Äther, Essigester und Benzol. — 4-Acetamino-phenylarsenoxyd wird durch Jod in essigsaurer Lösung in Gegenwart von Natriumacetat quantitativ zu 4-Acetamino-phenylarsonsäure oxydiert.

N-Methyl-N-[4-arsenoso-phenyl]-glycinisoamylester $C_{14}H_{20}O_3NAs = C_5H_{11} \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot AsO$. *B.* Neben anderen Produkten beim Erhitzen von Methylanilinoessigsäureisoamylester mit Arsentrichlorid auf 108° in Gegenwart von Pyridin (ÖCHSLIN, *A. ch.* [9] **1**, 246). — Krystalle (aus Aceton). F: 133—134°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther, leicht in Alkohol. Unlöslich in Sodalösung und verd. Säuren. Löst sich in Natronlauge unter Verseifung.

Methyl-[4-amino-phenyl]-arsinsäure $C_7H_{10}O_2NAs = (H_2N \cdot C_6H_4)(CH_3)AsO \cdot OH$. *B.* Durch Einw. von Methyljodid auf 4-Amino-phenylarsenoxyd in wäßrig-alkoholischer Natronlauge (BERTHEIM, *B.* **48**, 356). — Krystallpulver (aus Alkohol + Äther). F: 201°. — Silbersalz. Krystalle (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser unter Abscheidung schwarzer Flocken.

Methyl - [4 - acetamino - phenyl] - arsinsäure $C_9H_{12}O_3NAs = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot As(CH_3)O \cdot OH$. *B.* Aus 4-Acetamino-phenylarsenoxyd und Methyljodid in wäßrig-alkoholischer Natronlauge (BERTHEIM, *B.* **48**, 356). — Prismen (aus Wasser). F: 260° (Zers.). Sehr leicht löslich in Eisessig und 50%iger Essigsäure, löslich in Methanol und Alkohol, unlöslich in Essigester und Aceton.

Carboxymethyl-[4-amino-phenyl]-arsinsäure $C_8H_{10}O_4NAs = (H_2N \cdot C_6H_4)(HO_2C \cdot CH_2)AsO \cdot OH$. *B.* Aus 4-Amino-phenylarsenoxyd und Chloressigsäure in verd. Natronlauge (EHRLICH, BERTHEIM, *B.* **43**, 925). — Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 162° (Zers.). Leicht löslich in Wasser und Methanol, löslich in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Aceton, Äther und Benzol. Leicht löslich in Alkalien und Mineralsäuren. — Oxydiert Jodwasserstoff zu Jod. Einw. von Bromwasser in schwach salzsaurer Lösung: E., B.

Bis-[4-amino-phenyl]-arsinsäure $C_{12}H_{13}O_2N_2As = (H_2N \cdot C_6H_4)_2AsO \cdot OH$ *(S. 866)*. Zur Bildung durch Erhitzen von Anilin mit Arsensäure vgl. KOBER, DAVIS, *Am. Soc.* **41**, 451.

Bis-[4-oxalamino-phenyl]-arsinsäure $C_{16}H_{13}O_8N_2As = (HO_2C \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4)_2AsO \cdot OH$. *B.* Durch Erhitzen von krystallwasserhaltigem bis-[4-amino-phenyl]-arsinsaurem Natrium mit Oxalsäure anfangs auf 140°, dann auf 160° (FARGHER, *Soc.* **115**, 988). — Nadeln mit 4 H_2O. Löslich in Eisessig und 50%iger Essigsäure, schwer löslich in siedendem Wasser, Alkohol und Methanol, unlöslich in Benzol, Äther und Essigester. — Gibt beim Nitrieren mit Salpeterschwefelsäure und folgenden Verseifen mit Säure Bis-[3-nitro-4-amino-phenyl]-arsinsäure.

Bis - [4 - (methyl - carboxymethyl - amino) - phenyl] - arsinsäure $C_{18}H_{21}O_6N_2As = [HO_2C \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4]_2AsO \cdot OH$. *B.* Durch Verseifen des Diisoamylesters (s. u.) mit 15%iger Natronlauge bei 60° (ÖCHSLIN, *A. ch.* [9] **1**, 249). — Krystalle (aus Eisessig). Zersetzt sich bei 180—190°, ohne zu schmelzen. Schwer löslich in heißem Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther.

Diisoamylester $C_{28}H_{41}O_6N_2As = [C_5H_{11} \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4]_2AsO \cdot OH$. *B.* Neben anderen Produkten beim Erhitzen von Methylanilino-essigsäureiscamylester mit Arsentrichlorid in Gegenwart von Pyridin auf 108° (ÖCHSLIN, *A. ch.* [9] **1**, 246). — Sehr schwer löslich in heißer Essigsäure.

2-Chlor-4-dimethylamino-phenylarsinigsäureanhydrid, 2 - Chlor - 4 - dimethylamino-phenylarsenoxyd $C_8H_9ONClAs = (CH_3)_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot AsO$. *B.* Durch Erwärmen von N.N-Dimethyl-3-chlor-anilin mit Arsentrichlorid auf dem Wasserbad und Behandeln

des Reaktionsprodukts mit verd. Natronlauge (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 286546; *C.* **1915** II, 678; *Frdl.* **12**, 829). — Pulver. F: 88°. Leicht löslich in Chloroform und Benzol, unlöslich in Alkohol und Äther. Leicht löslich in verd. Säuren. — Wird durch Wasserstoffperoxyd in alkal. Lösung zu 2-Chlor-4-dimethylamino-phenylarsonsäure oxydiert (B. & S., D. R. P. 286546). Liefert bei der Einw. von Salpeterschwefelsäure bei 35° 2-Chlor-3.5-dinitro-4-methylnitramino-phenylarsonsäure (B. & S., D. R. P. 286669; *C.* **1915** II, 771; *Frdl.* **12**, 840). Gibt beim Behandeln mit konz. Salzsäure 2-Chlor-4-dimethylamino-phenylarsendichlorid (B. & S., D. R. P. 286546).

3-Nitro-4-amino-phenylarsinigsäureanhydrid, 3-Nitro-4-amino-phenylarsenoxyd $C_6H_5O_3N_2As = H_2N\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot AsO$. *B.* Durch Reduktion von 3-Nitro-4-amino-phenylarsonsäure mit Schwefeldioxyd in salzsaurer Lösung bei Gegenwart von Kaliumjodid (Höchster Farbw., D. R. P. 269700; *C.* **1914** I, 714; *Frdl.* **11**, 1076). — Gelbes Pulver. Löst sich in Alkalien mit braunroter Farbe. — Die alkoh. Lösung gibt beim Einleiten von Phosphorwasserstoff ein gelbes, in verd. Salzsäure leicht lösliches Pulver.

Bis-[3-nitro-4-amino-phenyl]-arsinsäure $C_{12}H_{11}O_6N_4As = [H_2N\cdot C_6H_3(NO_2)]_2AsO\cdot OH$. *B.* Durch Nitrieren von Bis-[4-oxalamino-phenyl]-arsinsäure mit Salpeterschwefelsäure und Verseifen des Reaktionsprodukts mit Säure (FARGHER, *Soc.* **115**, 988). — Gelbes Krystallpulver. Sehr schwer löslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln. — Gibt beim Erwärmen mit überschüssiger Kalilauge Bis-[3-nitro-4-oxy-phenyl]-arsinsäure.

4-Amino-phenylarsenselenid $C_6H_6NAsSe = H_2N\cdot C_6H_4\cdot AsSe$. *B.* Durch Einleiten von Selenwasserstoff in eine alkoh. Lösung von 4-Amino-phenylarsendichlorid-hydrochlorid (Höchster Farbw. D. R. P. 269699; *C.* **1914** I, 713; *Frdl.* **11**, 1075) oder von 4-Amino-phenylarsenoxyd (H. F., D. R. P. 269700; *C.* **1914** I, 714; *Frdl.* **11**, 1076). — Goldgelbes Pulver. — Hydrochlorid. Orangegelbes Pulver. Ziemlich schwer löslich in Wasser und in verd. Salzsäure.

4-Amino-phenylarsentellurid $C_6H_6NAsTe = H_2N\cdot C_6H_4\cdot AsTe$. *B.* Durch Einleiten von Tellurwasserstoff in eine alkoh. Lösung von 4-Amino-phenylarsendichlorid-hydrochlorid (Höchster Farbw., D. R. P. 269699; *C.* **1914** I, 713; *Frdl.* **11**, 1075). — Hydrochlorid. Rotbraun. Schwer löslich in verd. Salzsäure.

F. Arsinigsäuren der Oxy-amine.

3-Amino-4-oxy-phenylarsinigsäureanhydrid, 3-Amino-4-oxy-phenylarsenoxyd $C_6H_6O_2NAs$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Einleiten von Schwefeldioxyd in eine salzsaure bezw. schwefelsaure, mit Kaliumjodid versetzte Lösung von 3-Amino-4-oxy-phenylarsonsäure (EHRLICH, BERTHEIM, *B.* **45**, 759; Höchster Farbw., D. R. P. 235391; *C.* **1911** II, 172; *Frdl.* **10**, 1243). — Pulver. Sehr leicht löslich in Essigsäure, Alkohol und Methanol, ziemlich leicht in Wasser, schwer in Äther und Benzol (E., B.; H. F.). Sehr leicht löslich in Säuren, Alkalilaugen (E., B.; H. F.) und Alkalicarbonat-Lösungen (E., B.). Die wäßr. Lösung reagiert neutral (E., B.). — Gibt bei der Reduktion mit Natriumamalgam in essigsaurer Lösung bei Zimmertemperatur 3.3′-Diamino-4.4′-dioxy-arsenobenzol (E., B.), die gleiche Verbindung bezw. ihr Hydrochlorid erhält man auch bei der Reduktion von 3-Amino-4-oxy-phenylarsenoxyd-hydrochlorid mit $Na_2S_2O_4$ in wäßr. Lösung oder mit Zinnchlorür und Salzsäure (E., B.; vgl. dazu auch H. F., D. R. P. 270258; *C.* **1914** I, 928; *Frdl.* **11**, 1066). 3-Amino-4-oxy-phenylarsenoxyd gibt bei der elektrolytischen Reduktion in schwefelsaurer Lösung an Blei-Elektroden 3-Amino-4-oxy-phenylarsin (BART, D. R. P. 270568; *C.* **1914** I, 1039; *Frdl.* **11**, 1050). Liefert bei der Reduktion mit Zinnchlorür in wäßrig-methylalkoholischer Salzsäure + Eisessig bei Gegenwart von Arsentrichlorid und Kupferchlorid ein bräunliches Pulver (löslich in Wasser und Methanol mit orangeroter Farbe; die Lösung in Natronlauge ist dunkelbraun) (H. F., D. R. P. 270258; *C.* **1914** I, 928; *Frdl.* **11**, 1066). Aus der Lösung in Eisessig scheidet sich beim Einleiten von Arsenwasserstoff ein gelbbraunes, in Alkali und verd. Salzsäure leicht lösliches Produkt, beim Einleiten von Antimonwasserstoff ein braunes, in Alkali und verd. Salzsäure lösliches Pulver ab (H. F., D. R. P. 269700; *C.* **1914** I, 714; *Frdl.* **11**, 1076). 3-Amino-4-oxy-phenylarsenoxyd liefert beim Behandeln mit Schwefelwasserstoff 3-Amino-4-oxy-phenylarsensulfid (H. F., D. R. P. 281101; *C.* **1915** I, 179; *Frdl.* **12**, 826).

AsO · NH2 · OH (Strukturformel)

Bei Einw. von $Na_2S_2O_4$ auf das Gemisch mit Methylarsenmonoxyd in verd. Methanol erhält man 3-Amino-4-oxy-benzolarsenomethan (H. F., D. R. P. 253226; *C.* **1912** II, 1995; *Frdl.* **11**, 1072); reagiert analog mit Phenylarsenoxyd und ähnlichen Verbindungen (H. F., D. R. P. 251104; *C.* **1912** II, 1414; *Frdl.* **11**, 1071). Das Gemisch von [3-Amino-4-oxy-phenyl]-arsenoxyd mit Phenylstibonsäure in wäßrig-methylalkoholischer Natronlauge gibt bei Einw. von $Na_2S_2O_4$ in Gegenwart von Magnesiumchlorid eine Stibarsenoverbindung (bräunlichgelber Niederschlag, leicht löslich in wäßr. Pyridin; löslich in verd. Natronlauge und in methylalkoholischer Salzsäure) (H. F., D. R. P. 270255; *C.* **1914** I, 829; *Frdl.* **11**, 1074). Kondensiert sich leicht mit aromatischen Oxyaldehyden (E., B.). Liefert beim Erwärmen mit Rongalit in verd. Natronlauge auf 50—60° Neosalvarsan (S. 508) (H. F., D. R. P. 264014; *C.* **1913** II, 1182; *Frdl.* **11**, 1055). — $C_6H_6O_2NAs + HCl + {}^1/_2C_2H_5 \cdot OH$. Pulver. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Methanol, schwer in Eisessig, sehr schwer in Aceton und Äther (E., B.). Die wäßr. Lösung reagiert gegen Kongorot neutral, gegen Lackmus sauer. Zerfließt beim Aufbewahren an feuchter Luft; bei folgendem Trocknen über Calciumchlorid erhält man die Verbindung $C_6H_6O_2NAs + HCl + H_2O$.

Methyl-[3-amino-4-oxy-phenyl]-arsinsäure $C_7H_{10}O_3NAs = H_2N \cdot C_6H_3(OH) \cdot As(CH_3)O \cdot OH$. *B.* Durch Reduktion von Methyl-[3-nitro-4-oxy-phenyl]-arsinsäure mit $Na_2S_2O_4$ in verd. Natronlauge (BERTHEIM, *B.* **48**, 358). — Gelbliche Nadeln (aus Wasser). F: 206—207° (Zers.). — Reduziert FEHLINGsche Lösung und ammoniakalische Silberlösung. Gibt bei der Reduktion mit unterphosphoriger Säure in Gegenwart von Jodwasserstoffsäure das Hypophosphit des Bis-[methyl-(3-amino-4-oxy-phenyl)-arsens] (S. 499). Beim Diazotieren erhält man eine citronengelbe Diazoverbindung, die mit Resorcin unter Bildung eines roten Produkts kuppelt.

Bis-[3-amino-4-oxy-phenyl]-arsinsäure $C_{12}H_{13}O_4N_2As = [H_2N \cdot C_6H_3(OH)]_2AsO \cdot OH$. *B.* Durch Reduktion von Bis-[3-nitro-4-oxy-phenyl]-arsinsäure mit $Na_2S_2O_4$ in verd. Natronlauge bei 0—30° (FARGHER, *Soc.* **115**, 987). — Krystalle. Ziemlich leicht löslich in Wasser und Methanol, schwer in Essigester. — Gibt beim Erwärmen mit unterphosphoriger Säure in Gegenwart von Jodwasserstoffsäure in einer Kohlendioxyd-Atmosphäre auf 60° Bis-[bis-(3-amino-4-oxy-phenyl)-arsen] (S. 499).

3-Amino-4-oxy-phenylthioarsinigsäure-anhydrid, 3-Amino-4-oxy-phenylarsensulfid $C_6H_6ONSAs = H_2N \cdot C_6H_3(OH) \cdot AsS$. *B.* Durch Einw. von Schwefelwasserstoff auf 3-Amino-4-oxy-phenylarsenoxyd (Höchster Farbw., D. R. P. 281101; *C.* **1915** I, 179; *Frdl.* **12**, 826). — Pulver. — Gibt mit Palladiumchlorür in verd. Methanol ein braunes, in Wasser und Natronlauge leicht lösliches Pulver.

4-Amino-3-oxy-phenylarsinigsäureanhydrid, 4-Amino-3-oxy-phenylarsenoxyd $C_6H_6O_2NAs$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 4-Amino-3-oxy-phenylarsonsäure mit schwefliger Säure in Gegenwart von Jodwasserstoff (BENDA, *B.* **44**, 3582). — Amorphes Pulver. Leicht löslich in Säuren und Alkalien.

AsO
OH
NH2

G. Arsinigsäuren von Amino-carbonsäuren.

2-Amino-benzoesäure-arsinigsäureanhydrid-(5), 4-Amino-3-carboxy-phenylarsinigsäureanhydrid, 4-Amino-3-carboxy-phenylarsenoxyd $C_7H_6O_3NAs$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 4-Amino-3-carboxy-phenylarsonsäure mit Natriumamalgam (Höchster Farbw., D. R. P. 281101; *C.* **1915** I, 179; *Frdl.* **12**, 826). — Gelbes Pulver. Löslich in Natronlauge. — Gibt mit Goldchlorid in verd. Natronlauge eine schwarze, in Natronlauge lösliche Verbindung.

AsO
CO2H
NH2

4. Verbindungen, die die Gruppe AsO_3H_2 enthalten[1]).

A. Arsonsäuren der Kohlenwasserstoffe.

1. Monoarsonsäuren.

1. Monoarsonsäuren $C_nH_{2n-5}O_3As$.

1. **Benzolarsonsäure, Phenylarsonsäure** $C_6H_7O_3As = C_6H_5\cdot AsO(OH)_2$ *(S. 868)*. *B.* Durch Einw. von Natriumarsenit auf Kalium-benzolisodiazotat in sodaalkalischer Lösung (BART, *A.* **429**, 110; D. R. P. 250264; *C.* **1912** II, 882; *Frdl.* **10**, 1254). Durch Einw. von Natriumarsenit oder Kaliumarsenit auf Diazobenzol in neutraler oder schwach alkalischer Lösung (H. SCHMIDT, *A.* **421**, 168; B., *A.* **429**, 75) in Gegenwart von Cuprosalzen (Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 264924; *C.* **1913** II, 1439; *Frdl.* **11**, 1030). — Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen bei 25°: FICHTER, *B.* **54**, 1280. — Liefert bei der elektrolytischen Reduktion in wäßrig-alkoholischer Salzsäure Phenylarsin (S. 430) (F., ELKIND, *B.* **49**, 245). Beim Kochen mit 35%iger unterphosphoriger Säure in Gegenwart von Kupferchlorid erhält man eine Kupferadditionsverbindung des Arsenobenzols (EHRLICH, KARRER, *B.* **48**, 1644; Höchster Farbw., D. R. P. 270258; *C.* **1914** I, 928; *Frdl.* **11**, 1066). Bei der Reduktion eines Gemischs von Phenylarsonsäure und Natriumarsenit mit $Na_2S_2O_4$-Lösung in Gegenwart von Magnesiumchlorid bei Zimmertemperatur erhält man eine in Wasser unlösliche, in Chloroform ziemlich leicht lösliche Arsenoverbindung (H. F., D. R. P. 270254; *C.* **1914** I, 829; *Frdl.* **11**, 1073). — Verhalten im Organismus: BLUMENTHAL, NAVASSART, *Bio. Z.* **32**, 391.

Guanidinium-molybdänsäure-monophenylarsonate $(CH_6N_3)H[As(C_6H_5)(MoO_4)_3] + H_2O$. Blättchen (ROSENHEIM, BILECKI, *B.* **46**, 552). Fast unlöslich in Wasser. — $(CH_6N_3)_5H_5[As(C_6H_5)(MoO_4)_9(C_6H_5)As] + 6H_2O$. Nadeln (R., B., *B.* **46**, 552). Leicht löslich in Wasser. Elektrische Leitfähigkeit von Lösungen in Wasser und verdünnter Natronlauge: R., B. — $(CH_6N_3)_8H_2[As(OH)(C_6H_5)(MoO_4)_7(C_6H_5)(OH)As] + 4H_2O$. Mikroskopische Tafeln (R., B., *B.* **46**, 553). Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser.

4-Chlor-benzol-arsonsäure-(1), 4-Chlor-phenylarsonsäure $C_6H_6O_3ClAs = C_6H_4Cl\cdot AsO(OH)_2$ *(S. 869)*. Bei der Reduktion mit schwefliger Säure und Jodwasserstoff erhält man 4-Chlor-phenylarsenoxyd (S. 439) (Höchster Farbw., D. R. P. 272289; *C.* **1914** I, 1469; *Frdl.* **11**, 1121). Gibt beim Nitrieren mit Salpeterschwefelsäure 4-Chlor-3-nitro-phenylarsonsäure (H. F., D. R. P. 245536; *C.* **1912** I, 1522; *Frdl.* **10**, 1242).

2.4-Dichlor-benzol-arsonsäure-(1), 2.4-Dichlor-phenylarsonsäure $C_6H_5O_3Cl_2As = C_6H_3Cl_2\cdot AsO(OH)_2$. *B.* Aus diazotiertem 2.4-Dichlor-anilin und Natriumarsenit (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 292546; *C.* **1916** II, 82; *Frdl.* **13**, 976). — Nadeln (aus Wasser). — Gibt beim Nitrieren mit Salpeterschwefelsäure 4.6-Dichlor-3-nitro-phenylarsonsäure.

3.5-Dichlor-benzol-arsonsäure-(1), 3.5-Dichlor-phenylarsonsäure $C_6H_5O_3Cl_2As = C_6H_3Cl_2\cdot AsO(OH)_2$. *B.* Beim Behandeln von diazotierter 3.5-Dichlor-4-amino-phenylarsonsäure (S. 482) mit Kupferpulver in alkoh. Lösung (KARRER, *B.* **47**, 1781). — Blättchen. Leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Wasser, ziemlich leicht in Alkohol und Methanol. — Physiologische Wirkung: K.

4-Brom-benzol-arsonsäure-(1), 4-Brom-phenylarsonsäure $C_6H_6O_3BrAs = C_6H_4Br\cdot AsO(OH)_2$. *B.* Aus diazotiertem 4-Brom-anilin durch Einw. von Natriumarsenit in alkal. Lösung (BART, D. R. P. 250264; *C.* **1912** II, 882; *Frdl.* **10**, 1254). — Nadeln (aus Alkohol). Schwer löslich in Wasser, leicht in Methanol und Alkohol.

4-Jod-benzol-arsonsäure-(1), 4-Jod-phenylarsonsäure $C_6H_6O_3IAs = C_6H_4I\cdot AsO(OH)_2$ *(S. 869)*. *B.* Durch Oxydation von 4-Jod-phenylarsenoxyd mit Wasserstoffperoxyd in alkal. Lösung (BERTHEIM, *B.* **47**, 276). — Beim Einleiten von Chlor in eine Eisessig-Lösung entsteht Benzol-arsonsäure-(1)-jodidchlorid-(4) (S. 449) (KARRER, *B.* **47**, 97). Beim Sättigen einer Lösung in 1n-Natronlauge mit Chlor unter Eiskühlung und Ansäuern mit

[1]) Bisher als Arsinsäuren bezeichnet. Über die Benennung „Arsonsäuren" vgl. S. 425 Anm.

verd. Schwefelsäure erhält man 4-Jodo-phenylarsonsäure (s. u.) (K.). — Pharmakologische und physiologische Wirkung: MAMELI, PATTA, *C.* **1911** II, 628; K., *B.* **47**, 97, 1781. Verhalten des Natriumsalzes im Organismus: BLUMENTHAL, NAVASSART, *Bio. Z.* **32**, 383.

4-Jodoso-benzol-arsonsäure-(1), 4-Jodoso-phenylarsonsäure $C_6H_6O_4IAs$ = $OI \cdot C_6H_4 \cdot AsO(OH)_2$. *B.* Beim Ansäuern einer Lösung von Benzol-arsonsäure-(1)-jodidchlorid-(4) in verd. Natronlauge mit verd. Salzsäure (KARRER, *B.* **47**, 98). — Mikrokrystallinisch. Verpufft beim Erhitzen. Sehr schwer löslich in Alkohol, Essigsäure, Eisessig und Wasser. Leicht löslich in Alkalien und Natriumacetat-Lösung. — Gibt bei der Oxydation mit Hypochlorit 4-Jodo-phenylarsonsäure (s. u.). — Macht aus mit Essigsäure angesäuerter Kaliumjodid-Lösung Jod frei, zerstört Lackmus und entfärbt Indigo. — Physiologische Wirkung: K. — Benzol-arsonsäure-(1)-jodidchlorid-(4) $C_6H_6O_3Cl_2IAs$ = $Cl_2I \cdot C_6H_4 \cdot AsO(OH)_2$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von 4-Jod-phenylarsonsäure in Eisessig (KARRER, *B.* **47**, 97). Gelbes Pulver. Riecht stechend nach Chlor.

4-Jodo-benzol-arsonsäure-(1), 4-Jodo-phenylarsonsäure $C_6H_6O_5IAs$ = $O_2I \cdot C_6H_4 \cdot AsO(OH)_2$. *B.* Durch Sättigen einer Lösung von 4-Jod-phenylarsonsäure in 1n-Natronlauge mit Chlor unter Eiskühlung und Ansäuern mit verd. Schwefelsäure (KARRER, *B.* **47**, 98). — Körniger Niederschlag. Verpufft beim Erhitzen. Schwer löslich in Wasser, Alkohol, Eisessig und Aceton. — Wirkt stark oxydierend.

3.5-Dichlor-4-jod-benzol-arsonsäure-(1), 3.5-Dichlor-4-jod-phenylarsonsäure $C_6H_4O_3Cl_2IAs$ = $C_6H_2Cl_2I \cdot AsO(OH)_2$. *B.* Durch Behandeln von diazotierter 3.5-Dichlor-4-amino-phenylarsonsäure mit Kaliumjodid-Lösung (KARRER, *B.* **47**, 1782). — Nadeln (aus 50%iger Essigsäure). Sehr schwer löslich in Wasser. — Physiologische Wirkung: K.

2-Nitroso-benzol-arsonsäure-(1), 2-Nitroso-phenylarsonsäure $C_6H_6O_4NAs$ = $ON \cdot C_6H_4 \cdot AsO(OH)_2$(?). Ist wahrscheinlich polymer. — *B.* Bei mehrwöchiger Belichtung von 2-Nitro-phenylarsenoxyd (S. 439) in Äther und alkoh. Salzsäure im Sonnenlicht unter Luftabschluß (KARRER, *B.* **47**, 1785). — Gelbbraune Kryställchen. Unlöslich in siedendem Wasser, sehr schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Leicht löslich in Natriumcarbonat- und Natriumdicarbonat-Lösung.

4-Nitroso-benzol-arsonsäure-(1), 4-Nitroso-phenylarsonsäure $C_6H_6O_4NAs$ = $ON \cdot C_6H_4 \cdot AsO(OH)_2$. *B.* Bei der Oxydation von Atoxyl (S. 467) in neutraler oder schwach alkalischer Lösung mit neutraler Sulfomonopersäure unter Kühlung (KARRER, *B.* **45**, 2066; D. R. P. 256963; *C.* **1913** I, 1077; *Frdl.* **11**, 1038). — Blaßgelbe Nadeln. Bräunt sich bei ca. 180° und färbt sich dann schwarz. Sehr schwer löslich in Methanol, Alkohol, Äther, Chloroform und Pyridin, schwer in kaltem, leicht in heißem Wasser mit dunkelgrüner Farbe; sehr leicht löslich in Alkalien und Alkalicarbonaten, leicht in Essigsäure (K., *B.* **45**, 2066; D. R. P. 256963). — Verpufft beim Erhitzen im Glührohr unter Feuererscheinung (K., *B.* **45**, 2066; D. R. P. 256963). Gibt bei der Reduktion mit $Na_2S_2O_4$-Lösung bei Gegenwart von Magnesiumchlorid in neutraler Lösung 4.4′-Diamino-arsenobenzol, mit schwefliger Säure oder Phenylhydrazin 4-Amino-phenylarsenoxyd (K., *B.* **45**, 2066). — Liefert mit Anilin in siedendem Eisessig Azobenzol-arsonsäure-(4) (S. 497); reagiert analog mit p-Phenylendiamin, 2.5-Diamino-phenylarsonsäure und Arsanilsäure (K., *B.* **45**, 2362). Durch Einw. von asymm.-m-Toluylendiamin und Hydroxylamin-hydrochlorid in Sodalösung erhält man 4.6-Diamino-3-methyl-azobenzol-arsonsäure-(4′) (S. 497) (K., *B.* **45**, 2361). — Gibt alle typischen Reaktionen der Nitrosoverbindungen (K., *B.* **45**, 2066; D. R. P. 256963).

3.4-Dinitroso-benzol-arsonsäure-(1), 3.4-Dinitroso-phenylarsonsäure $C_6H_5O_5N_2As$ = $(ON)_2C_6H_3 \cdot AsO(OH)_2$ von KARRER (*B.* **46**, 253) wird auf Grund der Arbeiten von GREEN, ROWE (*Soc.* **101**, 2452; **103**, 897; **111**, 612) und FORSTER, BARKER (*Soc.* **103**, 1918) als Benzofuroxan-arsonsäure der nebenstehenden Formel in Syst. No. 4657 abgehandelt.

$(HO)_2OAs \cdot$ [Formel: Benzolring mit ankondensiertem Ring aus N, O, N und exocyclischem O]

2-Nitro-benzol-arsonsäure-(1), 2-Nitro-phenylarsonsäure $C_6H_6O_5NAs$ = $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot AsO(OH)_2$. *B.* Beim Umsetzen von diazotiertem 2-Nitro-anilin mit Natriumarsenit in schwach alkalischer Lösung (BART, *A.* **429**, 66, 92; JACOBS, HEIDELBERGER, ROLF, *Am. Soc.* **40**, 1582; H. SCHMIDT, *A.* **421**, 171). Durch Einw. von Natriumarsenit auf Kalium-2-nitrobenzolisodiazotat in schwach alkal. Lösung bei 20° (B., *A.* **429**, 107; vgl. B., D. R. P. 250264; *C.* **1912** II, 882; *Frdl.* **10**, 1254). Hellgelbe Platten mit 1 H_2O (aus Wasser) (J., H., R.). Farblose Nadeln (aus Wasser oder Alkohol) (B.; SCH.). Schmilzt wasserfrei bei 235—240° unter Zersetzung (J., H., R.); F: 233° (B.), 232° (Zers.) (SCH.). Verpufft beim Erhitzen auf dem Platinblech (SCH.; B.). Ist wasserfrei schwer löslich in kaltem Alkohol, löslich in heißem Alkohol, sehr schwer löslich in Chloroform und Aceton; ist wasserhaltig leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Wasser, löslich in Eisessig (J., H., R.). Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen bei 25°: FICHTER, *B.* **54**, 1280. — Liefert bei der elektrolytischen Reduktion an

einer Platinkathode in Natriumacetat-Lösung unter Kühlung Hydrazobenzol-diarsonsäure-(2.2′) (S. 497) und wenig 2-Amino-phenylarsonsäure; bei der Reduktion an einer Bleikathode in salzsaurer Lösung und nachfolgendem Durchleiten von Luft erhält man 2.2′-Diamino-arsenobenzol (S. 502) (F., ELKIND, *B.* **49**, 245).

3-Nitro-benzol-arsonsäure-(1), 3-Nitro-phenylarsonsäure $C_6H_6O_5NAs = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot AsO(OH)_2$ *(S. 869)*. *B.* Durch Diazotieren von 3-Nitro-4-amino-phenylarsonsäure und Behandeln der Diazolösung mit Natriumhypophosphit und Salzsäure (BERTHEIM, BENDA, *B.* **44**, 3298). Durch Diazotieren von 5-Nitro-2-amino-phenylarsonsäure und Behandeln der Diazolösung mit Kupfer in Alkohol (B., B., *B.* **44**, 3299). — Liefert bei der Reduktion mit Wasserstoff bei Gegenwart von Palladium in Natronlauge (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 286547; *C.* **1915** II, 731; *Frdl.* **12**, 830) oder mit Ferrosulfat und Natronlauge (JACOBS, HEIDELBERGER, ROLF, *Am. Soc.* **40**, 1583) 3-Amino-phenylarsonsäure.

4-Nitro-benzol-arsonsäure-(1), 4-Nitro-phenylarsonsäure $C_6H_6O_5NAs = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot AsO(OH)_2$. *B.* Beim Umsetzen von diazotiertem 4-Nitro-anilin mit Natriumarsenit in schwach alkalischer Lösung (BART, *A.* **429**, 66, 95; D. R. P. 250264; *C.* **1912** II, 882; *Frdl.* **10**, 1254; JACOBS, HEIDELBERGER, ROLF, *Am. Soc.* **40**, 1584). Durch Einw. von Natrium-arsenit auf Natrium-4-nitro-benzolisodiazotat in schwach alkal. Lösung bei 20° (B., *A.* **429**, 110). — Hellgelbe Blättchen (aus Wasser) (J., H., R.); Nadeln (aus Wasser) (B.). Schmilzt oberhalb 300° unter Zersetzung (B.). Schwer löslich in Wasser und Alkohol in der Kälte, leicht in der Wärme (B.; J., H., R.). — Bei der elektrolytischen Reduktion in ammoniak-haltiger Ammoniumcarbonat-Lösung und Oxydation der entstandenen Hydrazoverbindung an der Luft erhält man Azobenzol-diarsonsäure-(4.4′) (S. 498) (FICHTER, ELKIND, *B.* **49**, 246). Bei der Reduktion mit Ferrosulfat und Natronlauge (J., H., R.) oder mit Wasserstoff und Palladium in Natronlauge oder Natriumacetat-Lösung (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 286547; *C.* **1915** II, 731; *Frdl.* **12**, 830) entsteht Arsanilsäure.

4-Chlor-3-nitro-benzol-arsonsäure-(1), 4-Chlor-3-nitro-phenylarson-säure $C_6H_5O_5NClAs$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Nitrieren von 4-Chlor-phenylarsonsäure mit Salpeterschwefelsäure (Höchster Farbw., D. R. P. 245536; *C.* **1912** I, 1522; *Frdl.* **10**, 1242). — Blättchen (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich beim Erhitzen unter Verpuffung. Leicht löslich in heißem Wasser, Essigsäure, Alkohol und Methanol. — Beim Erwärmen mit 34%iger Kalilauge entsteht 3-Nitro-4-oxy-phenylarsonsäure (H. F.). Gibt beim Erhitzen mit wäßr. Ammoniak im Autoklaven auf 120° 3-Nitro-4-amino-phenylarsonsäure; analog reagieren Methylamin, Dimethylamin, Amino-essigsäure und Benzolsulfamid (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 285604; *C.* **1915** II, 511; *Frdl.* **12**, 827). Beim Nitrieren mit Salpeterschwefelsäure erhält man 4-Chlor-3.5-dinitro-benzol-arsonsäure-(1) (B. & S.; vgl. jedoch BARBER, *Soc.* **1929**, 473).

Cl · NO₂ · AsO(OH)₂

6-Chlor-3-nitro-benzol-arsonsäure-(1), 6-Chlor-3-nitro-phenyl-arsonsäure $C_6H_5O_5NClAs$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Nitrieren der aus diazotiertem 2-Chlor-anilin und Natriumarsenit erhaltenen 2-Chlor-phenylarsonsäure (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 286547; *C.* **1915** II, 731; *Frdl.* **12**, 830). — Nadeln. Verpufft in der Flamme. Schwer löslich in Wasser, leicht in heißem Alkohol. — Gibt bei der Reduktion mit Wasserstoff in alkal. Lösung bei Gegenwart von Nickelpulver unter 2—3 Atm. Überdruck 6-Chlor-3-amino-phenylarsonsäure.

NO₂ · Cl · AsO(OH)₂

4.6-Dichlor-3-nitro-benzol-arsonsäure-(1), 4.6-Dichlor-3-nitro-phenylarsonsäure $C_6H_4O_5NCl_2As$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Nitrieren von 2.4-Dichlor-phenylarsonsäure mit Salpeterschwefelsäure (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 292546; *C.* **1916** II, 82; *Frdl.* **13**, 976). — Prismen (aus Wasser). Die alkal. Lösung wird beim Erwärmen gelb. — Beim Erwärmen mit wäßr. Methylaminlösung entsteht 6-Chlor-3-nitro-4-methylamino-phenylarsonsäure.

Cl · NO₂ · Cl · AsO(OH)₂

2.4-Dinitro-benzol-arsonsäure-(1), 2.4-Dinitro-phenylarsonsäure $C_6H_5O_7N_2As$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem 2.4-Dinitro-anilin und Natriumarsenit in saurer Lösung (BART, *A.* **429**, 67, 96; Höchster Farbw., D. R. P. 266944; *C.* **1913** II, 1905; *Frdl.* **11**, 1033). — Nädelchen. F: 199—200° (H. F.). Sehr leicht löslich in Methanol, Alkohol, Eisessig und heißem Wasser, ziemlich leicht in kaltem Wasser, unlöslich in Äther; sehr leicht löslich in Sodalösung und Alkalien (H. F.). — Liefert bei der Reduktion mit Zinnchlorür in salzsaurer Lösung bei 70—80° in Gegenwart von Jodwasserstoff 2.4.2′.4′-Tetraamino-arsenobenzol (KARRER, *B.* **47**, 2281). Gibt bei der Einw. von Phosphortrichlorid in Äther und nachfolgenden Behandlung mit Wasser 2.4-Dinitro-phenylarsenoxyd (K.). Beim Erhitzen mit unterphosphoriger Säure auf 50—60° bei Gegenwart von etwas Kaliumjodid in Stickstoff- oder Kohlensäure-Atmosphäre bildet sich 2.4.2′.4′-Tetranitro-arsenobenzol (K.).

NO₂ · NO₂ · AsO(OH)₂

4-Chlor-3.5-dinitro-benzol-arsonsäure-(1), 4-Chlor-3.5-dinitro-phenylarsonsäure $C_6H_4O_7N_2ClAs$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Chlor-3-nitro-phenylarsonsäure durch Nitrieren mit Salpeterschwefelsäure (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 285604; *C.* **1915** II, 511; *Frdl.* **12**, 827)[1]. — Krystalle. Verpufft beim Erhitzen. Leicht löslich in Alkohol und heißem Wasser. Löslich in konz. Salzsäure. — Gibt mit Methylamin 3.5-Dinitro-4-methylamino-phenylarsonsäure; reagiert analog mit Glykokoll und Benzolsulfamid.

4-Azido-benzol-arsonsäure-(1), 4-Azido-phenylarsonsäure $C_6H_6O_3N_3As = N_3 \cdot C_6H_4 \cdot AsO(OH)_2$. *B.* Beim Behandeln von diazotierter 4-Amino-phenylarsonsäure mit Natriumazid-Lösung (KARRER, *B.* **46**, 251). — Krystalle (aus verd. Alkohol). Natriumsalz. Pulver. Leicht löslich in Wasser.

3.5-Dichlor-4-azido-benzol-arsonsäure-(1), 3.5-Dichlor-4-azido-phenylarsonsäure $C_6H_4O_3N_3Cl_2As$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von diazotierter 3.5-Dichlor-4-amino-phenylarsonsäure mit Natriumazid-Lösung (KARRER, *B.* **47**, 1782). — Krystallinisch.

3-Jod-4-azido-benzol-arsonsäure-(1), 3-Jod-4-azido-phenylarsonsäure $C_6H_5O_3N_3IAs$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von diazotierter 3-Jod-4-amino-phenylarsonsäure mit Natriumazid-Lösung (KARRER, *B.* **46**, 251). — Krystalle (aus Methanol). Leicht löslich in Alkohol und Methanol, schwer in kaltem Wasser. Leicht löslich in Alkalien.

2-Nitro-3-azido-benzol-arsonsäure-(1), 2-Nitro-3-azido-phenylarsonsäure $C_6H_5O_5N_4As$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von diazotierter 2-Nitro-3-amino-phenylarsonsäure mit Natriumazid-Lösung (KARRER, *B.* **46**, 252). — Gelbes Krystallpulver. — Gibt bei vorsichtigem Erwärmen mit Dimethylanilin 2-Dimethylamino-phenazin-arsonsäure-(5 oder 8) (Syst. No. 3793).

3-Nitro-4-azido-benzol-arsonsäure-(1), 3-Nitro-4-azido-phenylarsonsäure $C_6H_5O_5N_4As$, s. nebenstehende Formel. *B.* Analog der vorhergehenden Verbindung (KARRER, *B.* **46**, 252). — Gelbliches krystallinisches Pulver (aus verd. Alkohol). — Geht bei 73—75° unter Schmelzen und Wiedererstarren in „3.4-Dinitroso-phenylarsonsäure" (Syst. No. 4657) über. Gibt beim Erwärmen mit o-Phenylendiamin in Eisessig 2.3-Diamino-phenazin-arsonsäure-(6) (Syst. No. 3793).

2. Arsonsäuren $C_7H_9O_3As$.

1. ***Toluol-arsonsäure-(2), o-Toluolarsonsäure, o-Tolylarsonsäure*** $C_7H_9O_3As = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot AsO(OH)_2$ *(S. 870)*. *B.* Beim Behandeln von diazotiertem o-Toluidin mit Natriumarsenit in verd. Natronlauge (KARRER, *B.* **48**, 310). — Nadeln (aus Wasser). F: 160°. — Beim Erhitzen mit Salpetersäure (D: 1,2) auf 150° im Rohr erhält man 2-Carboxy-phenylarsonsäure (MICHAELIS, *B.* **48**, 872). Gibt beim Nitrieren mit Salpeterschwefelsäure bei 20—35° 5-Nitro-2-methyl-phenylarsonsäure (K.).

5-Chlor-toluol-arsonsäure-(2), 4-Chlor-2-methyl-phenylarsonsäure $C_7H_8O_3ClAs$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von diazotiertem 5-Chlor-2-amino-toluol mit Natriumarsenit in Natronlauge (KARRER, *B.* **48**, 314). — Nadeln. Erweicht bei 195°, schmilzt bei 199°. Leicht löslich in heißem Wasser. — Gibt bei der Nitrierung mit Salpeterschwefelsäure bei 30—40° 4-Chlor-5-nitro-2-methyl-phenylarsonsäure.

3-Nitro-toluol-arsonsäure-(2), 6-Nitro-2-methyl-phenylarsonsäure $C_7H_8O_5NAs$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von diazotiertem 3-Nitro-2-amino-toluol mit Natriumarsenit in verd. Natronlauge bei 60—70° (JACOBS, HEIDELBERGER, ROLF, *Am. Soc.* **40**, 1585). — Hellgelbe Nadeln (aus Wasser). F: 228—230° (Zers.). Schwer löslich in heißem, unlöslich in kaltem Wasser. Löslich in siedendem Eisessig, leicht löslich in heißem Alkohol. — Liefert bei der Reduktion mit Ferrosulfat in Natronlauge 6-Amino-2-methyl-phenylarsonsäure.

4-Nitro-toluol-arsonsäure-(2), 5-Nitro-2-methyl-phenylarsonsäure $C_7H_8O_5NAs$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Nitrieren von o-Tolylarsonsäure mit Salpeterschwefelsäure bei 20—35° (KARRER, *B.* **48**, 311). Durch Behandeln von diazotiertem 4-Nitro-2-amino-toluol mit Natriumarsenit in verd. Natronlauge bei Zimmertemperatur (JACOBS, HEIDELBERGER, ROLF, *Am. Soc.* **40**, 1587). — Farblose Nadeln; färbt sich bei 230° braun und schmilzt bei 261° (K.). Hellgelbe Platten; schmilzt bei schnellem Erhitzen bei 225°, erstarrt wieder und schmilzt

[1]) Die Verbindung konnte von BARBER (*Soc.* **1929**, 473) nach diesem Verfahren nicht erhalten werden.

bei 261—263° unter Zersetzung (J., H., R.). Sehr schwer löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig in der Kälte, leicht beim Erwärmen, löslich in Methanol, unlöslich in Chloroform und Aceton (J., H., R.). — Bei der Reduktion mit Ferrosulfat in Natronlauge erhält man 5-Amino-2-methyl-phenylarsonsäure (J., H., R.). Gibt beim Erhitzen mit Natronlauge auf 90° ein Gemisch von Stilben-Farbstoffen, das bei der Reduktion mit Zink in siedender verdünnter Natronlauge und nachfolgenden kurzen Behandlung mit $Na_2S_2O_4$ 4.4'-Diamino-stilben-diarsonsäure-(2.2') (S. 490) liefert (K.). Bei kurzem Erwärmen mit Natriumhypochlorit in verd. Natronlauge auf 90° erhält man 4.4'-Dinitro-stilben-diarsonsäure-(2.2') (S. 453) (K.).

5-Nitro-toluol-arsonsäure-(2), 4-Nitro-2-methyl-phenylarsonsäure $C_7H_8O_5NAs$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von diazotiertem 5-Nitro-2-amino-toluol mit Natriumarsenit in verd. Natronlauge auf 70° (JACOBS, HEIDELBERGER, ROLF, *Am. Soc.* **40**, 1588). — Nadeln. F: 235—240° (Zers.). Schwer löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig in der Kälte, löslich beim Erwärmen; unlöslich in Aceton und Chloroform. — Gibt bei der Reduktion mit Ferrosulfat in Natronlauge 4-Amino-2-methyl-phenylarsonsäure.

[Formel: CH_3, $AsO(OH)_2$, O_2N]

5-Chlor-4-nitro-toluol-arsonsäure-(2), 4-Chlor-5-nitro-2-methyl-phenylarsonsäure $C_7H_7O_5NClAs$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Nitrieren von 4-Chlor-2-methyl-phenylarsonsäure mit Salpeterschwefelsäure bei 30—40° (KARRER, *B.* **48**, 314). — Schuppen (aus Wasser). F. 215°. Leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Wasser. — Gibt mit verd. Natronlauge auf dem Wasserbad einen rotbraunen Stilbenfarbstoff. Liefert beim Erwärmen mit Natriumhypochlorit in verd. Natronlauge auf 90° 5.5'-Dichlor-4.4'-dinitro-stilben-diarsonsäure-(2.2') (S. 453).

[Formel: CH_3, $AsO(OH)_2$, Cl, NO_2]

2. ***Toluol-arsonsäure-(3), m-Toluolarsonsäure, m-Tolylarsonsäure*** $C_7H_9O_3As = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot AsO(OH)_2$.

6-Chlor-toluol-arsonsäure-(3), 4-Chlor-3-methyl-phenylarsonsäure $C_7H_8O_3ClAs = CH_3 \cdot C_6H_3Cl \cdot AsO(OH)_2$. *B.* Aus diazotierter 4-Amino-3-methyl-phenylarsonsäure durch Einw. von Kupferchlorür (Höchster Farbw., D. R. P. 245536; *C.* **1912** I, 1522; *Frdl.* **10**, 1242). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 180°. — Gibt beim Nitrieren mit Salpeterschwefelsäure 4-Chlor-5-nitro-3-methyl-phenylarsonsäure.

6-Chlor-5-nitro-toluol-arsonsäure-(3), 4-Chlor-5-nitro-3-methyl-phenylarsonsäure $C_7H_7O_5NClAs$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Nitrieren von 4-Chlor-3-methyl-phenylarsonsäure mit Salpeterschwefelsäure (Höchster Farbw., D. R. P. 245536; *C.* **1912** I, 1522; *Frdl.* **10**, 1242). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 310°. Löslich in verd. Natronlauge. — Gibt beim Erwärmen mit ca. 33%iger Kalilauge 5-Nitro-4-oxy-3-methyl-phenylarsonsäure.

[Formel: CH_3, Cl, O_2N, $AsO(OH)_2$]

3. ***p-Toluolarsonsäure, p-Tolylarsonsäure*** $C_7H_9O_3As = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot AsO(OH)_2$ *(S. 871)*. *B.* Durch Behandeln von diazotiertem p-Toluidin mit Natriumarsenit in schwach alkalischer Lösung (BART, *A.* **429**, 82; D. R. P. 250264; *C.* **1912** II, 882; *Frdl.* **10**, 1256). — Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser. — Anilinsalz. Nadeln. F: 119° (MICHAELIS, *B.* **48**, 870).

2-Nitro-toluol-arsonsäure-(4), 3-Nitro-4-methyl-phenylarsonsäure $C_7H_8O_5NAs$, s. nebenstehende Formel *(S. 871)*. *B.* Beim Behandeln von diazotiertem 2-Nitro-4-amino-toluol mit Natriumarsenit in Natronlauge bei gewöhnlicher Temperatur (JACOBS, HEIDELBERGER, ROLF, *Am. Soc.* **40**, 1586). — Gelbliche Nadeln (aus Wasser). Schmilzt nicht bis 285°. Schwer löslich in Wasser und Eisessig in der Kälte, leicht in der Wärme, leicht in Methanol und Alkohol, sehr schwer in Aceton und Chloroform. — Gibt bei der Reduktion mit Ferrosulfat in Natronlauge 3-Amino-4-methyl-phenylarsonsäure.

[Formel: CH_3, NO_2, $AsO(OH)_2$]

3-Nitro-toluol-arsonsäure-(4), 2-Nitro-4-methyl-phenylarsonsäure $C_7H_8O_5NAs$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von diazotiertem 3-Nitro-4-amino-toluol mit Natriumarsenit in Natronlauge bei 60—70° (JACOBS, HEIDELBERGER, ROLF, *Am. Soc.* **40**, 1585). — Gelbliche Stäbchen. F: 255—260° (Zers.). Sehr schwer löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig in der Kälte, löslich in der Wärme. — Gibt bei der Reduktion mit Ferrosulfat und Natronlauge 2-Amino-4-methyl-phenylarsonsäure.

[Formel: CH_3, NO_2, $AsO(OH)_2$]

3. **1.4-Dimethyl-benzol-arsonsäure-(2), p-Xylol-eso-arsonsäure, 2.5-Dimethyl-phenylarsonsäure** $C_8H_{11}O_3As = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot AsO(OH)_2$.

5-Nitro-p-xylol-arsonsäure-(2), 4-Nitro-2.5-dimethyl-phenyl-arsonsäure $C_8H_{10}O_5NAs$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von diazotiertem 5-Nitro-2-amino-p-xylol mit Natriumarsenit in verd. Natronlauge auf 50° (JACOBS, HEIDELBERGER, ROLF, *Am. Soc.* **40**, 1589). — Hellgelbe Prismen oder Platten (aus 50%iger Essigsäure). F: ca. 290° (Zers.). Löslich in heißem Alkohol, schwer löslich in Wasser und verd. Essigsäure in der Kälte, leicht in der Wärme. Gibt bei der Reduktion mit Ferrosulfat in Natronlauge 4-Amino-2.5-dimethyl-phenylarsonsäure.

CH₃; ·AsO(OH)₂; O₂N·; CH₃

2. Monoarsonsäuren $C_nH_{2n-11}O_3As$.

Naphthalin-arsonsäure-(1), α-Naphthylarsonsäure $C_{10}H_9O_3As = C_{10}H_7 \cdot AsO(OH)_2$.

4-Nitro-naphthalin-arsonsäure-(1) $C_{10}H_8O_5NAs$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von α-Naphthylarsonsäure mit Salpetersäure (D: 1,4) (ANDREJEW, Ж. **45**, 1980; *C.* **1914 I**, 1658). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). Löslich in Methanol und Alkohol, sehr schwer löslich in Wasser. Die Alkalisalze sind schwer löslich in Alkohol. — Gibt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 120° 1-Nitro-naphthalin. Beim Erwärmen mit Phosphorpentachlorid erhält man 4-Chlor-1-nitro-naphthalin. Liefert bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure in Methanol 4.4'-Diamino-1.1'-arsenonaphthalin (S. 503).

AsO(OH)₂; NO₂

2. Diarsonsäuren.

1. Diarsonsäuren $C_nH_{2n-4}O_6As_2$.

Benzol-diarsonsäure-(1.4), p-Phenylendiarsonsäure $C_6H_8O_6As_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotierter 4-Amino-phenylarsonsäure beim Behandeln mit Natriumarsenit in Natronlauge (BART, *A.* **429**, 89; D. R. P. 250264; *C.* **1912 II**, 882; *Frdl.* **10**, 1254). — Krystalle (aus Wasser oder Eisessig). Zersetzt sich oberhalb 360°, ohne zu schmelzen. Leicht löslich in heißem Wasser, Methanol, Alkohol und Eisessig. — Die Alkalisalze sind leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

AsO(OH)₂; AsO(OH)₂

2. Diarsonsäuren $C_nH_{2n-14}O_6As_2$.

Stilben-diarsonsäure-(2.2') $C_{14}H_{14}O_6As_2 = (HO)_2OAs \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot AsO(OH)_2$.

4.4'-Dinitro-stilben-diarsonsäure-(2.2') $C_{14}H_{12}O_{10}N_2As_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei kurzem Erwärmen von 5-Nitro-2-methyl-phenylarsonsäure mit Natriumhypochlorit in verd. Natronlauge auf 90° (KARRER, *B.* **48**, 311). — Krystalle. Sehr schwer löslich in heißem Wasser und Alkohol. — Liefert beim Erwärmen mit Aceton in alkal. Lösung ein rotbraunes Kondensationsprodukt. — Gibt mit Phenylhydrazin eine rote Färbung.

(HO)₂OAs; AsO(OH)₂; O₂N·; ·CH:CH·; ·NO₂

5.5'-Dichlor-4.4'-dinitro-stilben-diarsonsäure-(2.2') $C_{14}H_{10}O_{10}N_2Cl_2As_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von 4-Chlor-5-nitro-2-methyl-phenylarsonsäure mit Natriumhypochlorit in verd. Natronlauge auf 90° (KARRER, *B.* **48**, 315). — Krystallpulver. Sehr schwer löslich in heißem Wasser.

(HO)₂OAs; AsO(OH)₂; O₂N·; ·CH:CH·; ·NO₂; Cl; Cl

B. Arsonsäuren der Oxy-Verbindungen.

1. Arsonsäuren der Monooxy-Verbindungen.

Arsonsäuren der Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-6}O$.

1. Arsonsäuren des Phenols $C_6H_6O = C_6H_5 \cdot OH$.

1-Oxy-benzol-arsonsäure-(2), Phenol-arsonsäure-(2), 2-Oxy-phenylarsonsäure $C_6H_7O_4As = HO \cdot C_6H_4 \cdot AsO(OH)_2$. *B.* Durch Eindampfen von diazotierter 2-Amino-phenylarsonsäure mit der berechneten Menge Natronlauge auf dem Wasserbad (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **41**, 1444). In geringer Menge neben 4-Oxy-phenylarsonsäure und anderen Produkten beim Verschmelzen von Phenol mit Arsensäure bei 155—160° (J., H., *Am. Soc.* **41**, 1447). — Nadeln (aus Wasser). Erweicht bei schnellem Erhitzen bei 185° und ist bei 196° völlig geschmolzen. Schwer löslich in kaltem Wasser, Aceton und Chloroform, löslich in Methanol und Alkohol, leicht löslich in siedendem Eisessig. — Gibt mit Eisenchlorid eine weinrote Färbung. — $NaC_6H_6O_4As + 4H_2O$. Plättchen (aus verd. Alkohol). Leicht löslich in Wasser.

4-Nitro-1-oxy-benzol-arsonsäure-(2), 4-Nitro-phenol-arsonsäure-(2), 5-Nitro-2-oxy-phenylarsonsäure $C_6H_6O_6NAs$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von diazotiertem 4-Nitro-2-amino-phenol mit Natriumarsenit oder Magnesiumarsenit in Natronlauge (BART, *A.* **429**, 97; D.R.P. 250264; *C.* **1912** II, 882; *Frdl.* **10**, 1254). Beim Erhitzen von 5-Nitro-2-amino-phenylarsonsäure mit ca. 33%iger Kalilauge auf 90—95° (BENDA, *B.* **44**, 3295). — Hellgelbe Krystalle (aus Wasser). F: 247—248° (Zers.) (BE.), 250° (Zers.) (BA.). Schwer löslich in Wasser und Alkohol in der Kälte, leicht in der Wärme, löslich in Aceton und Eisessig, unlöslich in Äther (BE.; BA.). Löslich in Sodalösung, Alkalien und Ammoniak mit gelber Farbe (BE.; BA.). — Bei der Reduktion mit $Na_2S_2O_4$ erhält man 5.5′-Diamino-2.2′-dioxy-arsenobenzol (BE.). Liefert bei der Nitrierung mit Salpeterschwefelsäure bei 0—5° 3.5-Dinitro-2-oxy-phenylarsonsäure (BE.). — $KC_6H_5O_6NAs + H_2O$. Fast farblose Blättchen oder Nadeln (aus verd. Alkohol). Leicht löslich in Wasser (BE.). — Dikaliumsalz. Gelbe Nadeln (BE.).

5-Nitro-1-oxy-benzol-arsonsäure-(2), 5-Nitro-phenol-arsonsäure-(2), 4-Nitro-2-oxy-phenylarsonsäure $C_6H_6O_6NAs$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von diazotiertem 5-Nitro-2-amino-phenol mit Natriumarsenit in Natronlauge (BAUER, *B.* **48**, 1582; vgl. a. HEWITT, KING, *Soc.* **1926**, 824). — Krystalle (aus Wasser). Beginnt bei 212° zu erweichen, zersetzt sich bei etwa 250° (B.). Leicht löslich in Wasser und Eisessig, sehr leicht in Methanol und Alkohol. — Bei der Reduktion mit Eisen und siedender Essigsäure erhält man 4-Amino-2-oxy-phenylarsonsäure (B.).

4.6-Dinitro-1-oxy-benzol-arsonsäure-(2), 4.6-Dinitro-phenol-arsonsäure-(2), 3.5-Dinitro-2-oxy-phenylarsonsäure $C_6H_5O_8N_2As$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Nitrieren von 5-Nitro-2-oxy-phenylarsonsäure mit Salpeterschwefelsäure bei 0—5° (BENDA, *B.* **44**, 3296). — Gelbliche Nädelchen (aus Wasser). F: 237°. — Die Lösung in Alkalilauge ist intensiv gelb, wird durch Zusatz von wenig $Na_2S_2O_4$ zunächst tiefrot und durch Zusatz von überschüssigem $Na_2S_2O_4$ beim Erwärmen heller.

1-Oxy-benzol-arsonsäure-(3), Phenol-arsonsäure-(3), 3-Oxy-phenylarsonsäure $C_6H_7O_4As = HO \cdot C_6H_4 \cdot AsO(OH)_2$. *B.* Beim Erhitzen von diazotierter 3-Amino-phenylarsonsäure in verd. Schwefelsäure auf 60°; Reinigung über das Bleisalz (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **41**, 1445). — Krystalle (aus Wasser). Schmilzt zwischen 159° und 173°. Leicht löslich in Wasser, Methanol, Alkohol und siedendem Eisessig, schwer in heißem Aceton, unlöslich in Chloroform und Benzol. — Gibt mit diazotierter Sulfanilsäure in alkal. Lösung eine orangegelbe Färbung. — $NaC_6H_6O_4As$. Nadeln. Sehr leicht löslich. — Bleisalz. Mikroskopische Plättchen.

2-Nitro-1-oxy-benzol-arsonsäure-(3), 2-Nitro-phenol-arsonsäure-(3), 2-Nitro-3-oxy-phenylarsonsäure $C_6H_6O_6NAs$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 2-Nitro-3-amino-phenylarsonsäure mit starker Kalilauge (Höchster Farbw., D. R. P. 256343; *C.* **1913** I, 758; *Frdl.* **11**, 1034). — Gibt bei der Reduktion mit $Na_2S_2O_4$ 2.2′-Diamino-3.3′-dioxy-arsenobenzol.

4-Nitro-1-oxy-benzol-arsonsäure-(3), 4-Nitro-phenol-arsonsäure-(3), 6-Nitro-3-oxy-phenylarsonsäure $C_6H_6O_6NAs$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 6-Nitro-3-amino-phenylarsonsäure mit konz. Kalilauge (Höchster Farbw., D. R. P. 261643; *C.* **1913** II, 195; *Frdl.* **11**, 1035). — Gibt bei der Reduktion mit $Na_2S_2O_4$ 6.6'-Diamino-3.3'-dioxy-arsenobenzol.

1-Oxy-benzol-arsonsäure-(4), Phenol-arsonsäure-(4), 4-Oxy-phenylarsonsäure $C_6H_7O_4As = HO\cdot C_6H_4\cdot AsO(OH)_2$ *(S. 874)*. *B.* Zur Bildung aus Phenol und Arsensäure nach Höchster Farbw. (D. R. P. 205616; *C.* **1909** I, 807; *Frdl.* **9**, 1040) vgl. CONANT, *Am. Soc.* **41**, 432; JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **41**, 1446; vgl. ferner CHRISTIANSEN, NORTON, *Am. Soc.* **45**, 2189; HAMILTON, JOHNSON, *Am. Soc.* **48**, 1406. Aus diazotiertem 4-Amino-phenol und Natriumarsenit in verd. Natronlauge (BART, *A.* **429**, 91; D. R. P. 250264; *C.* **1912** II, 882; *Frdl.* **10**, 1254), bei Gegenwart von Kupferpulver (B., D. R. P. 268172; *C.* **1914** I, 308; *Frdl.* **11**, 1032). Zur Bildung aus 4-Amino-phenylarsonsäure vgl. Höchster Farbw., D. R. P. 223796; *C.* **1910** II, 517; *Frdl.* **10**, 1246. Geringe Mengen finden sich im Harn nach intravenöser Injektion von Salvarsan (SIEBURG, *H.* **97**, 91).

Das Natriumsalz liefert bei der Oxydation mit Kaliumpersulfat in verd. Natronlauge 3.4-Dioxy-phenylarsonsäure (Höchster Farbw., D. R. P. 271892; *C.* **1914** I, 1318; *Frdl.* **11**, 1037). Bei der Reduktion mit Zinkstaub in wäßrig-methylalkoholischer Salzsäure erhält man 4-Oxy-phenylarsin (S. 432) (KAHN, *Ch. Z.* **36**, 1099; H. F., D. R. P. 251571; *C.* **1912** II, 1415; *Frdl.* **11**, 1042). Bei der Reduktion eines Gemisches mit 4-Oxy-phenylstibonsäure durch alkal. $Na_2S_2O_4$-Lösung entsteht eine braunschwarze Stibarseno-Verbindung (H. F., D. R. P. 270255; *C.* **1914** I, 829; *Frdl.* **11**, 1074). Abspaltung von Arsensäure beim Erhitzen mit Wasser: SCHMITZ, *B.* **47**, 370. Gibt bei der Nitrierung in konz. Schwefelsäure mit 1 Mol Salpetersäure (D: 1,4) bei 0° bis ca. +10° 3-Nitro-4-oxy-phenylarsonsäure (BENDA, BERTHEIM, *B.* **44**, 3446; H. F., D. R. P. 224953; *C.* **1910** II, 701; *Frdl.* **10**, 1237; vgl. a. CONANT, *Am. Soc.* **41**, 432), mit 4 Mol Salpetersäure (D: 1,52) bei 15—20° 3.5-Dinitro-4-oxy-phenylarsonsäure (S. 457) (BEN., BER.; H. F., D. R. P. 224953). Das Natriumsalz gibt mit Natriumhypochlorit-Lösung 3.5-Dichlor-4-oxy-phenylarsonsäure (S. 456); reagiert analog mit Natriumhypobromit (H. F., D. R. P. 235430; *C.* **1911** II, 172; *Frdl.* **10**, 1244). Liefert mit Jod in Ammoniak-Lösung (2 oder 3)-Jod-4-oxy-phenylarsonsäure (S. 456) (DATTA, PROSAD, *Am. Soc.* **39**, 449), mit Kaliumjodat und Kaliumjodid in verd. Schwefelsäure bei ca. 80° 3.5-Dijod-4-oxy-phenylarsonsäure (S. 456) (H. F., D. R. P. 235430). Liefert beim Erhitzen mit Quecksilberacetat und Wasser auf 100°, Kochen des Reaktionsprodukts mit verd. Natronlauge und nachfolgenden Ansäuern mit Essigsäure 3.5-Bis-hydroxymercuri-4-oxy-phenylarsonsäure (Syst. No. 2356) (WELLCOME, BARROWCLIFF, Engl. Pat. 12472 [1908]). Mit diazotiertem 4-Nitro-anilin in Sodalösung bildet sich 4'-Nitro-4-oxy-azobenzol (BEN., *B.* **44**, 3449). — $NaC_6H_6O_4As + 2H_2O$. Krystalle (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **41**, 1446; SCHMITZ, *B.* **47**, 370).

Guanidinium-molybdänsäure-mono-[4-oxy-phenyl]-arsonat $(CH_6N_3)_2[As(C_6H_4\cdot OH)(MoO_4)_3] + 2H_2O$. Nadeln (ROSENHEIM, BILECKI, *B.* **46**, 554). Schwer löslich in Wasser.

1-Methoxy-benzol-arsonsäure-(4), Anisol-arsonsäure-(4), 4-Methoxy-phenylarsonsäure $C_7H_9O_4As = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot AsO(OH)_2$ *(S. 874)*. *B.* Aus dem Natriumsalz der 4-Oxy-phenylarsonsäure und Dimethylsulfat in alkal. Lösung (BERTHEIM, *B.* **47**, 276). Durch Oxydation von 4-Methoxy-phenylarsenoxyd mit Wasserstoffperoxyd in alkal. Lösung (B., *B.* **47**, 276). — Blättchen (aus Wasser). F: 179—180° (B.; ROEDER, BLASI, *B.* **47**, 2752). — Abspaltung von Arsensäure beim Erhitzen des Natriumsalzes mit Wasser: SCHMITZ, *B.* **47**, 370.

4-Arsono-phenoxyessigsäure-methylester $C_9H_{11}O_6As = CH_3\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot AsO(OH)_2$. *B.* Beim Kochen von 4-Arsono-phenoxyessigsäure mit Methanol und konz. Schwefelsäure (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **41**, 1835). — Tafeln (aus Wasser). Schmilzt teilweise unter Gasentwicklung bei ca. 192—195°, zersetzt sich bei weiterer Temperaturerhöhung, ohne völlig zu schmelzen. Leicht löslich in Methanol, heißem Alkohol und Wasser.

4-Arsono-phenoxyessigsäure-amid $C_8H_{10}O_5NAs = H_2N\cdot CO\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot AsO(OH)_2$. *B.* Aus 4-Arsono-phenoxyessigsäuremethylester und konz. Ammoniak (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **41**, 1835). — Mikroskopische Prismen (aus Wasser). Schmilzt nicht bis 280°. Schwer löslich in kaltem Wasser und heißem Alkohol, leicht in siedendem Wasser. — $NaC_8H_9O_5NAs$. Tafeln (aus verd. Alkohol). Leicht löslich in Wasser.

4-Arsono-phenoxyessigsäure-anilid $C_{14}H_{14}O_5NAs = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot AsO(OH)_2$. *B.* Aus 4-oxy-phenylarsonsaurem Natrium und Chloracetanilid bei Gegenwart von Natriumjodid in siedender wäßrig-alkoholischer Natronlauge (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **41**, 1836). — Tafeln (aus verd. Natronlauge + Salzsäure). Wird oberhalb 250° dunkel, schmilzt nicht bis 280°. Schwer löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig in der Kälte, leicht in der Wärme, löslich in Methanol.

4-Arsono-phenoxyessigsäure-[3-oxy-anilid] $C_{14}H_{14}O_6NAs = HO\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot AsO(OH)_2$. *B.* Aus 4-Oxy-phenylarsonsäure und 3-Chloracetamino-phenol in siedender verdünnter Natronlauge (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **41**, 1836). — Rötliches Krystallpulver (aus verd. Salzsäure). F: 238—240° (Zers.). Sehr schwer löslich in siedendem Wasser und siedendem Eisessig, leichter in heißem 50%igem Alkohol. — Natriumsalz. Rötliche Nadeln und Tafeln (aus Wasser).

4-Arsono-phenoxyessigsäure-[4-oxy-anilid] $C_{14}H_{14}O_6NAs = HO\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot AsO(OH)_2$. *B.* Analog der vorhergehenden Verbindung (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **41**, 1837). — Mikroskopische Krystalle (aus verd. Ammoniaklösung + Salzsäure). Wird bei raschem Erhitzen dunkel und zersetzt sich bei 238—240°. Sehr schwer löslich in siedendem Wasser, Alkohol und Methanol, leichter in heißem 50%igem Alkohol. — Gibt mit Natriumnitrit in heißer Essigsäure gelbe Krystalle (Nitrosoverbindung).

4-Arsono-phenoxyessigsäure-[4-ureido-anilid] $C_{15}H_{16}O_6N_3As = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot AsO(OH)_2$. *B.* Aus 4-Oxy-phenylarsonsäure und [4-Chloracetamino-phenyl]-harnstoff bei Gegenwart von Natriumjodid in siedender wäßrig-alkoholischer Natronlauge (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **41**, 1838). — Mikroskopische Nadeln (aus ammoniakalischer Lösung + Eisessig). Wird bei schnellem Erhitzen dunkel, sintert bei 230—240°, schmilzt nicht völlig bis 265°. Unlöslich in siedendem Wasser und 50%igem Alkohol.

2.6-Dichlor-1-oxy-benzol-arsonsäure-(4), 2.6-Dichlor-phenol-arsonsäure-(4), 3.5-Dichlor-4-oxy-phenylarsonsäure $C_6H_5O_4Cl_2As$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. Höchster Farbw., D. R. P. 251104; *C.* **1912 II**, 1414; *Frdl.* **11**, 1071. — *B.* Aus 4-oxy-phenylarsonsaurem Natrium und Natriumhypochlorit-Lösung (H. F., D. R. P. 235430; *C.* **1911 II**, 172; *Frdl.* **10**, 1244). — Krystalle. Schmilzt nicht bis 260°. Leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwer in Wasser, unlöslich in Äther. — Das Natriumsalz gibt bei der Reduktion mit $Na_2S_2O_4$-Lösung in Gegenwart von Magnesiumchlorid bei 50° 3.5.3'.5'-Tetrachlor-4.4'-dioxy-arsenobenzol (H. F., D. R. P. 235430). Bei gelinder Reduktion erhält man 3.5-Dichlor-4-oxy-phenylarsenoxyd (H. F., D. R. P. 251104).

AsO(OH)₂ / Cl· ·Cl / OH

2(oder 3)-Jod-1-oxy-benzol-arsonsäure-(4), 2(oder 3)-Jod-phenol-arsonsäure-(4), 2(oder 3)-Jod-4-oxy-phenylarsonsäure $C_6H_6O_4IAs = HO\cdot C_6H_3I\cdot AsO(OH)_2$. *B.* Durch Einw. von Jod auf 4-Oxy-phenylarsonsäure in Ammoniaklösung (DATTA, PROSAD, *Am. Soc.* **39**, 449). — Nadeln (aus Eisessig). F: 158°. — Gibt bei längerem Kochen mit Wasser eine rosafarbene, bei 230—240° schmelzende Verbindung.

2.6-Dijod-1-oxy-benzol-arsonsäure-(4), 2.6-Dijod-phenol-arsonsäure-(4), 3.5-Dijod-4-oxy-phenylarsonsäure $C_6H_5O_4I_2As$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. *Frdl.* **10**, 1065. — *B.* Beim Erhitzen von 4-oxy-phenylarsonsaurem Natrium mit Kaliumjodid und Kaliumjodat in verd. Schwefelsäure auf 80° (Höchster Farbw., D. R. P. 235430; *C.* **1911 II**, 172; *Frdl.* **10**, 1244). — Schmilzt nicht bis 260°, zersetzt sich bei höherem Erhitzen unter Abspaltung von Jod. Leicht löslich in Methanol, schwerer in Alkohol, sehr schwer in Aceton und Eisessig. — Das Natriumsalz gibt bei der Reduktion mit $Na_2S_2O_4$-Lösung bei Gegenwart von Magnesiumchlorid 3.5.3'.5'-Tetrajod-4.4'-dioxy-arsenobenzol.

AsO(OH)₂ / I· ·I / OH

2-Nitro-1-oxy-benzol-arsonsäure-(4), 2-Nitro-phenol-arsonsäure-(4), 3-Nitro-4-oxy-phenylarsonsäure $C_6H_6O_6NAs$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Chlor-3-nitro-phenylarsonsäure durch Erhitzen mit ca. 34%iger Kalilauge auf dem Wasserbad (Höchster Farbw., D. R. P. 245536; *C.* **1912 I**, 1522; *Frdl.* **10**, 1242). Beim Nitrieren von 4-Oxy-phenylarsonsäure mit 1 Mol Salpetersäure (D: 1,4) in konz. Schwefelsäure bei 0° bis ca. +10° (BENDA, BERTHEIM, *B.* **44**, 3446; H. F., D. R. P. 224953; *C.* **1910 II**, 701; *Frdl.* **10**, 1237; vgl. a. CONANT, *Am. Soc.* **41**, 435). Beim Erhitzen von 3-Nitro-4-amino-phenylarsonsäure mit ca. 34%iger Kalilauge auf 80° (BEN., *B.* **44**, 3451; H. F., D. R. P. 235141; *C.* **1911 II**, 115; *Frdl.* **10**, 1242). Beim Erhitzen von 3-Nitro-4-dimethylamino-phenylarsonsäure mit 40%iger Natronlauge auf 85° (KARRER, *B.* **46**, 517). — Farblose Nadeln und bernsteingelbe Prismen (aus Wasser) (BEN., BER.; vgl. a. GILTA, *C. r.* **184**, 1074). Zersetzt sich beim Erhitzen unter Feuererscheinung (BEN., BER.; H. F., D. R. P. 224953). Leicht löslich in Methanol, Alkohol, Eisessig und verd. Essigsäure, schwer in kaltem, ziemlich leicht in heißem Wasser, unlöslich in Äther und Essigester; sehr schwer löslich in wäßr. Mineralsäuren, löslich in Alkalien mit gelber Farbe (BEN., BER.; H. F.). — Bei der elektrolytischen Reduktion in wäßrig-alkoholischer Salzsäure an einer Quecksilberkathode erhält man ein in Alkohol lösliches Produkt (BART, D. R. P. 270568; *C.* **1914 I**, 1039; *Frdl.* **11**, 1050). Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Salzsäure 3-Amino-4-oxy-phenylarsin (H. F., D. R. P. 251571; *C.* **1912 II**, 1415; *Frdl.* **11**, 1043). Bei der Reduktion mit Natriumamalgam in siedendem Methanol erhält man 3-Amino-4-oxy-phenylarsonsäure

AsO(OH)₂ / ·NO₂ / OH

(Ehrlich, Bertheim, *B.* **45**, 757; H. F., D. R. P. 224953; *C.* **1910** II, 701; *Frdl.* **10**, 1237); die gleiche Verbindung entsteht bei der Reduktion mit Ferrosulfat in Natronlauge (Jacobs, Heidelberger, Rolf, *Am. Soc.* **40**, 1590) oder mit $Na_2S_2O_4$ in alkal. Lösung unter Kühlung (H. F.; Fargher, *Soc.* **115**, 991); reduziert man mit $Na_2S_2O_4$-Lösung in Gegenwart von Magnesiumchlorid bei 55—60°, so erhält man 3.3′-Diamino-4.4′-dioxy-arsenobenzol (E., B.; H. F., D. R. P. 224953; Kober, *Am. Soc.* **41**, 445); über die Reduktion von 3-Nitro-4-oxy-phenylarsonsäure mit $Na_2S_2O_4$ vgl. a. King, *Soc.* **119**, 1108, 1415; Christiansen, Norton, Shohan, *Am. Soc.* **47**, 2720. Beim Sättigen einer Lösung von 3-Nitro-4-oxy-phenylarsonsäure in verd. Natronlauge mit Schwefelwasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur bildet sich 3-Nitro-4-oxy-phenyl-arsensesquisulfid (s. u.) (H. F., D. R. P. 253757; *C.* **1913** I, 84; *Frdl.* **11**, 1044). Einw. von Natriumsulfid in alkal. Lösung: H. F. Bei der Reduktion mit schwefliger Säure in Gegenwart von Jodwasserstoff bildet sich 3-Nitro-4-oxy-phenylarsenoxyd (S. 441) (H. F., D. R. P. 264014; *C.* **1913** II, 1182; *Frdl.* **11**, 1055). Liefert bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure bei Gegenwart von Jodwasserstoffsäure in Methanol unter Kühlung 3 3′-Dinitro-4.4′-dioxy-arsenobenzol (H. F., D. R. P. 269886; *C.* **1914** I, 718; *Frdl.* **11**, 1039); die gleiche Verbindung entsteht beim Erwärmen mit unterphosphoriger Säure in Wasser unter Luftabschluß (H. F., D. R. P. 269887; *C.* **1914** I, 718; *Frdl.* **11**, 1040). Beim Kochen mit unterphosphoriger Säure oder phosphoriger Säure in Essigsäure bei Gegenwart von Kaliumjodid erhält man zuerst 3.3′-Dinitro-4.4′-dioxy-arsenobenzol, dann 3.3′-Diamino-4.4′-dioxy-arsenobenzol (H. F., D. R. P. 271894; *C.* **1914** I, 1319: *Frdl.* **11**, 1041; vgl. dagegen Fargher, Pyman, *Soc.* **117**, 377). Gibt beim Erwärmen mit Quecksilberacetat in Wasser auf dem Wasserbad 5-Nitro-3-acetoxymercuri-4-oxy-phenylarsonsäure (Syst. No. 2356) (Raiziss, Kolmer, Gavron, *J. biol. Chem.* **40**, 536; vgl. Stieglitz, Kharasch, Hanke, *Am. Soc.* **43**, 1191; Maschmann, *B.* **59**, 213, 215). Liefert beim Erwärmen mit Rongalit in wäßr. Lösung Neosalvarsan (S. 508) (H. F., D. R. P. 263460; *C.* **1913** II, 831; *Frdl.* **11**, 1054). — Mononatriumsalz. Hellgelb (Benda, Bertheim, *B.* **44**, 3447). — Dinatriumsalz. Orangefarben (Ben., Ber.). — Trinatriumsalz. Existiert in einer orangefarbenen und einer roten Form; letztere entsteht aus der orangefarbenen beim Erwärmen mit Alkohol, besonders bei Gegenwart von überschüssiger Natronlauge, und geht durch Erhitzen wieder in die orangefarbene Form über (Ben., Ber.).

3-Nitro-4-oxy-phenyl-arsensesquisulfid $C_{12}H_8O_6N_2S_3As_2 = [HO\cdot C_6H_3(NO_2)]_2As_2S_3$. *B.* Beim Sättigen einer Lösung von 3-Nitro-4-oxy-phenylarsonsäure in verd. Natronlauge mit Schwefelwasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur (Höchster Farbw., D. R. P. 253757; *C.* **1913** I, 84; *Frdl.* **11**, 1044). — Gelbe Krystalle (aus Xylol). F: 160° (Zers.). — Löslich in Alkalien mit rotbrauner Farbe.

3-Nitro-4-p-toluolsulfonyloxy-phenylarsonsäure $C_{13}H_{12}O_8NSAs$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3-Nitro-4-oxy-phenylarsonsäure und p-Toluolsulfochlorid bei 70° (Benda, Bertheim, *B.* **44**, 3447). — Farblose Blättchen (aus Methanol + Wasser). Schmilzt nach vorherigem Erweichen bei 171°. Leicht löslich in Alkohol, Methanol, heißem Aceton und Eisessig, löslich in Essigester, sehr schwer löslich in Wasser. Die Lösung in Natriumdicarbonat ist farblos. Löslich in konz. Alkalilaugen mit gelber Farbe, die in der Kälte rasch in Gelborange übergeht.

$AsO(OH)_2$ · NO_2 · $O\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$

2.6-Dinitro-1-oxy-benzol-arsonsäure-(4), 2.6-Dinitro-phenol-arsonsäure-(4), 3.5-Dinitro-4-oxy-phenylarsonsäure $C_6H_5O_8N_2As$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Nitrieren von 4-oxy-phenylarsonsaurem Natrium mit 4 Mol Salpetersäure (D: 1,52) in konz. Schwefelsäure bei 15—20° (Benda, Bertheim, *B.* **44**, 3448; Höchster Farbw., D. R. P. 224953; *C.* **1910** II, 701; *Frdl.* **10**, 1237). Beim Erhitzen von 3.5-Dinitro-4-amino-phenylarsonsäure mit 10%iger Kalilauge auf 90° (Benda, *B.* **45**, 58). — Gelbliche Blättchen. Zersetzt sich beim Erhitzen unter Feuererscheinung (Ben., Ber.; H. F.). Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser, löslich in Methanol mit gelber Farbe (H. F.). — Zersetzt sich beim Erhitzen mit 40—50%iger Kalilauge auf 90—100° (Ben.). Liefert bei der Reduktion mit $Na_2S_2O_4$ je nach den Bedingungen 3.5-Diamino-4-oxy-phenylarsonsäure oder 3.5.3′.5′-Tetraamino-4.4′-dioxy-arsenobenzol (H. F., D. R. P. 224953; vgl. Raiziss, Gavron, *Am. Soc.* **43**, 582, 584). Bei der Reduktion mit unterphosphoriger Säure in siedender Essigsäure erhält man einen gelben Niederschlag (3.5.3′.5′-Tetranitro-4.4′-dioxy-arsenobenzol), der auf Zusatz von Kaliumjodid in 3.5.3′.5′-Tetraamino-4.4′-dioxy-arsenobenzol übergeht (H. F., D. R. P. 286432; *C.* **1915** II, 640; *Frdl.* **12**, 824). Einw. von Quecksilberacetat: Raiziss, Kolmer, Gavron, *J. biol. Chem.* **40**, 537; vgl. dagegen Maschmann, *B.* **59**, 214. — Die orangegelbe alkalische Lösung färbt sich auf Zusatz von wenig $Na_2S_2O_4$ dunkelrot (Unterscheidung von 3-Nitro-4-oxy-phenylarsonsäure) (Ben., Ber.; H. F., D. R. P. 224953). — Färbt Wolle in saurem Bade gelb (Ben., *B.* **45**, 58). — Natriumsalz. Gelbe Nadeln (Ben.). — Kaliumsalz. Orangerot (Ben.).

$AsO(OH)_2$ · O_2N · NO_2 · OH

2.6-Dinitro-1-methoxy-benzol-arsonsäure-(4), 2.6-Dinitro-anisol-arsonsäure-(4), 3.5-Dinitro-4-methoxy-phenylarsonsäure $C_7H_7O_8N_2As = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot AsO(OH)_2$[1]. Liefert beim Erwärmen mit wäßr. Dimethylamin-Lösung auf dem Wasserbad 3.5-Dinitro-4-dimethylamino-phenylarsonsäure; reagiert analog mit Diäthylamin und Piperidin (Höchster Farbw., D. R. P. 294276; *C.* **1916** II, 780; *Frdl.* **13,** 977).

1-Cyanseleno-benzol-arsonsäure-(4), 4-Cyanseleno-phenylarsonsäure $C_7H_6O_3NSeAs$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Umsetzung von diazotierter Arsanilsäure mit Kaliumselenocyanat in essigsaurer Lösung (Höchster Farbw., D. R. P. 255982; *C.* **1913** I, 671; *Frdl.* **11,** 1123). — Natriumsalz. Gelbes Pulver. Löslich in Wasser, leicht löslich in Methanol, schwer in Alkohol.

Se·CN
AsO(OH)₂

2. Arsonsäuren der Monooxy-Verbindungen C_7H_8O.

1. *Arsonsäuren des 2-Oxy-toluols (o-Kresols)* $C_7H_8O = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$.

2-Oxy-toluol-arsonsäure-(5), 2-Methyl-phenol-arsonsäure-(4), 4-Oxy-3-methyl-phenylarsonsäure $C_7H_9O_4As$, s. nebenstehende Formel *(S. 875)*. Bei der Nitrierung mit 1 Mol Salpetersäure (D: 1,4) in konz. Schwefelsäure bei 0° erhält man 5-Nitro-4-oxy-3-methyl-phenylarsonsäure (Benda, Bertheim, *B.* **44,** 3448; Höchster Farbw., D. R. P. 224953; *C.* **1910** II, 701; *Frdl.* **10,** 1237). Gibt beim Erhitzen mit Quecksilberacetat und Wasser, Kochen des Reaktionsprodukts mit verd. Natronlauge und nachfolgenden Ansäuern mit Essigsäure 5-Hydroxymercuri-4-oxy-3-methyl-phenylarsonsäure (Syst. No. 2356) (Wellcome, Barrowcliff, Engl. Pat. 12472 [1908]).

CH₃ ·OH (HO)₂OAs·

3-Nitro-2-oxy-toluol-arsonsäure-(5), 5-Nitro-4-oxy-3-methyl-phenylarsonsäure $C_7H_8O_6NAs$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von 4-Chlor-5-nitro-3-methyl-phenylarsonsäure mit ca. 33%iger Kalilauge auf dem Wasserbad (Höchster Farbw., D. R. P. 245536; *C.* **1912** I, 1522; *Frdl.* **10,** 1242). Bei der Nitrierung von 4-Oxy-3-methyl-phenylarsonsäure mit 1 Mol Salpetersäure (D: 1,4) in konz. Schwefelsäure bei 0° (Benda, Bertheim, *B.* **44,** 3448; H. F., D. R. P. 224953; *C.* **1910** II, 701; *Frdl.* **10,** 1237). Durch Erhitzen von 5-Nitro-4-amino-3-methyl-phenylarsonsäure mit 40%iger Kalilauge auf dem Wasserbad (Fargher, *Soc.* **115,** 990). — Gelbe Nadeln (aus Wasser). Prismen (aus 50%iger Essigsäure). Explodiert bei 310° (Fa.; Ben., Ber.; H. F.). Schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser, löslich in Alkohol und Eisessig (H. F.; Ben., Ber.). — Liefert bei der Reduktion je nach den Bedingungen 5-Amino-4-oxy-3-methyl-phenylarsonsäure oder 5.5'-Diamino-4.4'-dioxy-3.3'-dimethyl-arsenobenzol (H. F., D. R. P. 224953; Fa.).

CH₃ ·OH (HO)₂OAs· ·NO₂

3-Nitro-2-acetoxy-toluol-arsonsäure-(5), 5-Nitro-4-acetoxy-3-methyl-phenylarsonsäure $C_9H_{10}O_7NAs = CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot AsO(OH)_2$. *B.* Aus der vorhergehenden Verbindung und Acetanhydrid in Gegenwart von etwas Pyridin (Fargher, *Soc.* **115,** 990). — Krystalle (aus Wasser). Ziemlich leicht löslich in Methanol, Alkohol und siedendem Wasser, schwer in kaltem Wasser und Essigester.

2. *Arsonsäuren des 3-Oxy-toluols (m-Kresols)* $C_7H_8O = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$.

3-Oxy-toluol-arsonsäure-(6), 3-Methyl-phenol-arsonsäure-(4), 4-Oxy-2-methyl-phenylarsonsäure $C_7H_9O_4As$, s. nebenstehende Formel *(S. 875)*. Beim Nitrieren mit Salpetersäure (D: 1,4) in konz. Schwefelsäure bei ca. —5° bis +18° erhält man 3.5-Dinitro-4-oxy-2-methyl-phenylarsonsäure (Karrer, *B.* **48,** 313).

CH₃ (HO)₂OAs· ·OH

2.4-Dinitro-3-oxy-toluol-arsonsäure-(6), 3.5-Dinitro-4-oxy-2-methyl-phenylarsonsäure $C_7H_7O_8N_2As$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Nitrieren von 4-Oxy-2-methyl-phenylarsonsäure mit Salpetersäure (D: 1,4) in konz. Schwefelsäure bei ca. —5° bis +18° (Karrer, *B.* **48,** 313). — Gelbe, wasserhaltige Nadeln (aus Wasser). Verwittert bei 75° unter Abgabe des Krystallwassers. — Gibt beim Erwärmen mit konz. Natronlauge einen Stilbenfarbstoff.

CH₃ (HO)₂OAs· ·NO₂ ·OH NO₂

[1]) Bildung und Eigenschaften dieser Verbindung wurden erst nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks [1. I. 1920] von de Lange, *R.* **45,** 51 beschrieben.

2. Arsonsäuren der Dioxy-Verbindungen.

1.2 - Dioxy - benzol-arsonsäure - (4), Brenzcatechin - arsonsäure - (4), 3.4-Dioxy-phenylarsonsäure $C_6H_7O_5As$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Oxydation von 4-oxy-phenylarsonsaurem Natrium mit Kaliumpersulfat in verd. Natronlauge; Reinigung über das Magnesiumsalz (Höchster Farbw., D. R. P. 271892; *C.* **1914** I, 1318; *Frdl.* **11**, 1037). — Krystalle (aus Wasser). Sehr leicht löslich in Wasser. Reduziert in der Kälte ammoniakalische Silberlösung. Gibt mit Eisenchlorid bei Gegenwart von etwas Salzsäure eine grüne Färbung. — Magnesiumsalz. Mikrokrystallinisches Pulver.

OH; ·OH; $AsO(OH)_2$

1.3-Dioxy-benzol-arsonsäure-(4), Resorcin-arsonsäure-(4), 2.4-Dioxy-phenylarsonsäure $C_6H_7O_5As$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von Resorcin mit ca. 83%iger Arsensäure-Lösung auf dem Wasserbad (Bauer, *B.* **48**, 515; Höchster Farbw., D. R. P. 272690; *C.* **1914** I, 1536; *Frdl.* **11**, 1037). — Trikline Prismen (aus verd. Essigsäure). F: 191° (B.; H. F.). Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Methanol und Alkohol, schwer in Eisessig, unlöslich in Äther, Benzol und Ligroin (B.; H. F.). — Liefert mit Salpetersäure (D: 1,4) in konz. Schwefelsäure unterhalb 0° 5-Nitro-2.4-dioxy-phenylarsonsäure, bei 60° 3.5-Dinitro-2.4-dioxy-phenylarsonsäure (B.). Mit Selendioxyd in konz. Schwefelsäure entsteht eine fast farblose Verbindung (mikrokrystallinisches Pulver, löslich in Alkalien und Alkalicarbonaten) (H. F., D. R. P. 299510; *C.* **1917** II, 509; *Frdl.* **13**, 940). — Gibt mit Eisenchlorid eine dunkelrote Färbung (B.).

OH; ·OH; $AsO(OH)_2$

1-Oxy-3-methoxy-benzol-arsonsäure-(4), 4-Oxy-2-methoxy-phenylarsonsäure $C_7H_9O_5As = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(OH)\cdot AsO(OH)_2$. *B.* Aus Resorcinmonomethyläther und ca. 83%iger Arsensäure auf dem Wasserbad (Bauer, *B.* **48**, 520). — Krystalle (aus Wasser). F: 209°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig, unlöslich in Äther. — Liefert mit Salpetersäure (D: 1,4) in Eisessig bei ca. 35° 5-Nitro-4-oxy-2-methoxy-phenylarsonsäure. Gibt mit unterphosphoriger Säure und Kaliumjodid 4.4′-Dioxy-2.2′-dimethoxy-arsenobenzol.

1.3 - Dimethoxy - benzol - arsonsäure - (4), 2.4 - Dimethoxy - phenylarsonsäure $C_8H_{11}O_5As = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot AsO(OH)_2$. *B.* Aus Resorcindimethyläther und ca. 83%iger Arsensäure auf dem Wasserbad (Bauer, *B.* **48**, 523). Aus 2.4-Dioxy-phenylarsonsäure und Dimethylsulfat in verd. Natronlauge (B.; vgl. a. Christiansen, *Am. Soc.* **44**, 2339). — Nadeln (aus Wasser). F: 242—243°. Sehr schwer löslich in Äther, schwer in Wasser, löslich in Methanol, Alkohol und Eisessig.

6 - Nitro - 1.3 - dioxy - benzol - arsonsäure - (4), 5-Nitro-2.4-dioxy-phenylarsonsäure $C_6H_6O_7NAs$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Nitrieren von 2.4-Dioxy-phenylarsonsäure mit Salpetersäure (D: 1,4) in konz. Schwefelsäure unterhalb 0° (Bauer, *B.* **48**, 515). — Gelbliche Nadeln mit $2H_2O$ (aus Wasser). Verliert das Krystallwasser bei 110°, wird dabei farblos und schmilzt dann bei 223° unter Zersetzung. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in kaltem Wasser, unlöslich in Äther und Benzol. — Wird durch $Na_2S_2O_4$ in verd. Natronlauge zu 5-Amino-2.4-dioxy-phenylarsonsäure reduziert. Liefert mit Brom in Eisessig 2.6-Dibrom-4-nitro-resorcin. — Gibt mit Eisenchlorid eine rote Färbung.

OH; $O_2N\cdot$; ·OH; $AsO(OH)_2$

6-Nitro-1-oxy-3-methoxy-benzol-arsonsäure-(4), 5 - Nitro - 4 - oxy - 2 - methoxy-phenylarsonsäure $C_7H_8O_7NAs = CH_3\cdot O\cdot C_6H_2(OH)(NO_2)\cdot AsO(OH)_2$. *B.* Beim Nitrieren von 4-Oxy-2-methoxy-phenylarsonsäure mit Salpetersäure (D: 1,4) bei höchstens 35° (Bauer, *B.* **48**, 521). — Hellgelbe Schuppen mit $1H_2O$ (aus Wasser). F: 237°. Schwer löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig. — Liefert bei der Reduktion mit $Na_2S_2O_4$ in verd. Natronlauge 5-Amino-4-oxy-2-methoxy-phenylarsonsäure.

2.6-Dinitro-1.3-dioxy-benzol-arsonsäure-(4), 3.5-Dinitro-2.4-dioxy-phenylarsonsäure $C_6H_5O_9N_2As$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Nitrieren von 2.4-Dioxy-phenylarsonsäure mit Salpetersäure (D: 1,4) in konz. Schwefelsäure anfangs bei 20°, schließlich bei 60° (Bauer, *B.* **48**, 516). — Gelbe Krystalle (aus Wasser). F: 206° (Zers.). Ziemlich leicht löslich in Wasser, löslich in Eisessig, leicht löslich in Aceton, sehr leicht in Alkohol. — Liefert bei der Reduktion erst mit Zinnchlorür und Salzsäure, dann mit Jodwasserstoffsäure in konz. HCl 3.5.3′.5′-Tetraamino-2.4.2′.4′-tetraoxy-arsenobenzol (S. 511). Bei der Einw. von Brom in Alkohol entsteht 6-Brom-2.4-dinitro-resorcin. — Gibt mit Eisenchlorid eine dunkelorangerote Färbung.

OH; $O_2N\cdot$; $\cdot NO_2$; ·OH; $AsO(OH)_2$

C. Arsonsäuren der Oxo-Verbindungen.

Arsonsäuren des Anthrachinons $C_{14}H_8O_2 = C_6H_4<{CO \atop CO}>C_6H_4$.

Anthrachinon-arsonsäure-(1) $C_{14}H_9O_5As = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot AsO(OH)_2$. *B.* Aus diazotiertem 1-Amino-anthrachinon und Natriumarsenit in Sodalösung (BENDA, *J. pr.* [2] **95**, 82; vgl. dazu STEINKOPF, SCHMIDT, *B.* **61**, 676). — Nadeln (aus Essigsäure). Schwer löslich in heißem Wasser, fast unlöslich in Methanol und Alkohol. Sehr leicht löslich in Sodalösung, Natronlauge und heißer Natriumacetat-Lösung. — Zersetzt sich beim Erhitzen über 200° unter Bildung von 1-Oxy-anthrachinon. Liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam in alkal. Lösung und nachfolgendem Behandeln mit Luft hauptsächlich Anthrachinon. Bei der Reduktion mit $Na_2S_2O_4$ in alkal. Lösung erhält man eine dunkelbraunrote, in Alkohol und Äther mit gelber, in Natronlauge mit blutroter Farbe lösliche Verbindung (wahrscheinlich 1.1′-Arsenoanthrahydrochinon), die sich in ätzalkalischer Lösung rasch wieder zu Anthrachinon-arsonsäure-(1), beim Erhitzen mit Sodalösung zu Anthrachinonyl-(1)-arsenoxyd (S. 441) oxydiert. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe. Die ammoniakalische Lösung gibt mit Barytwasser, Magnesiumchlorid oder Calciumchlorid in der Kälte Niederschläge. — Giftwirkung: B., *J. pr.* [2] **95**, 80. — Natriumsalz. Krystallinisch (B.).

Anthrachinon-arsonsäure-(2) $C_{14}H_9O_5As = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot AsO(OH)_2$. *B.* Aus diazotiertem 2-Amino-anthrachinon und Natriumarsenit in Sodalösung (BENDA, *J. pr.* [2] **95**, 87). — Gelbliche Nädelchen (aus Eisessig). Schmilzt nicht bis 270°. Schwer löslich in heißem Wasser, ziemlich leicht in heißem Alkohol. Löslich in Ammoniak, 2n-Sodalösung und 1n-Natronlauge. — Wird durch Natriumamalgam in 1n-Natronlauge auf dem Wasserbad nur zu einem geringen Teil unter Bildung von Anthrachinon angegriffen. Die Lösung in Natronlauge färbt sich auf Zusatz von $Na_2S_2O_4$ tiefrot, durch Luftsauerstoff tritt Entfärbung ein. Aus der gelben Lösung in konz. Schwefelsäure fallen nach dem Verdünnen mit Wasser farblose Flocken aus. Die ammoniakalische Lösung gibt mit Magnesiumchlorid einen amorphen, mit Calciumchlorid einen krystallinischen Niederschlag.

D. Arsonsäuren der Oxy-oxo-Verbindungen.

1-Oxy-anthrachinon-arsonsäure-(4) $C_{14}H_9O_6As$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem 4-Amino-1-oxy-anthrachinon und Natriumarsenit-Lösung anfangs bei gewöhnlicher Temperatur, dann bei 60° (BENDA, *J. pr.* [2] **95**, 92). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). Zersetzt sich beim Erhitzen über 200°. Ziemlich schwer löslich in Wasser und siedendem Alkohol, leicht in siedendem Eisessig. — Beim Nitrieren mit Salpeterschwefelsäure bei 0° bis 20° erhält man 2-Nitro-1-oxy-anthrachinon-arsonsäure-(4). Aus der Lösung in 2 Mol Alkalilauge scheidet Alkohol rote Flocken, aus der Lösung in 3 Mol Alkalilauge ein braunviolettes Salz ab. — Gibt mit Magnesiumchlorid in ammoniakalischer Lösung einen braunroten Niederschlag. Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe. Die Lösungen in Soda oder Alkalien sind blutrot. — Mononatriumsalz. Gelbe Nädelchen.

2-Nitro-1-oxy-anthrachinon-arsonsäure-(4) $C_{14}H_8O_8NAs$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1-Oxy-anthrachinon-arsonsäure-(4) beim Nitrieren mit überschüssiger Salpeterschwefelsäure bei 0° bis 20° (BENDA, *J. pr.* [2] **95**, 94). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). Zersetzt sich bei ca. 230°. Fast unlöslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Methanol; 1 Tl. löst sich in 200 Tln. siedendem Eisessig. — Liefert bei der Reduktion mit wenig Eisenchlorür oder Natriumamalgam in alkal. Lösung hauptsächlich 2-Amino-1-oxy-anthrachinon-arsonsäure-(4), mit überschüssigem Eisenchlorür 2-Amino-1-oxy-anthrachinon. — Die Lösungen in Soda und Alkalien sind rot. Aus der ätzalkalischen Lösung fällt Alkohol einen violetten Niederschlag, der sich in Wasser mit roter Farbe löst. Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe. — Natriumsalz. Rote Krystalle.

1.5-Dioxy-anthrachinon-diarsonsäure-(4.8) $C_{14}H_{10}O_{10}As_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von diazotiertem 4.8-Diamino-1.5-dioxy-anthrachinon mit Natriumarsenit in Sodalösung (BENDA, *J. pr.* [2] **95**, 99). — Gelber mikrokrystallinischer Niederschlag. Färbt sich bei 270° violett, ohne zu

schmelzen. Sehr schwer löslich in heißem Wasser, unlöslich in Methanol, Alkohol und Eisessig. — Gibt mit überschüssiger Salpetersäure in Schwefelsäuremonohydrat bei 80° 2.6-Dinitro-1.5-dioxy-anthrachinon-diarsonsäure-(4.8). — Löslich in 1n-Natronlauge mit orangegelber Farbe. Die Lösung in heißer Natriumacetat-Lösung ist rot, auf Zusatz von heißer Kochsalz-Lösung fällt ein violetter Niederschlag aus. — Löslich in 10n-Salzsäure mit gelber Farbe, in konz. Schwefelsäure mit braungelber Farbe.

2.6-Dinitro-1.5-dioxy-anthrachinon-diarsonsäure-(4.8) $C_{14}H_8O_{14}N_2As_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Nitrieren von 1.5-Dioxy-anthrachinon-diarsonsäure-(4.8) mit überschüssiger Salpetersäure in Schwefelsäuremonohydrat bei 80° (BENDA, *J. pr.* [2] **95**, 102). — Grünlichgelbes mikrokrystallinisches Pulver. Löslich in Wasser mit roter Farbe, die beim Kochen blaustichig wird, schwer löslich in siedendem Methanol und Alkohol mit blauroter Farbe, unlöslich in Eisessig. — Bei der Reduktion mit Natriumamalgam in ätzalkalischer Lösung erhält man 2.6-Diamino-1.5-dioxy-anthrachinon-diarsonsäure-(4.8) (S. 491). Gibt mit $Na_2S_2O_4$ in alkal. Lösung eine rote Küpe, die sich an der Luft blau färbt, in heißer Natriumacetat-Lösung einen braunvioletten Niederschlag, der sich in Alkalilauge mit blauer Farbe löst. — Die gelbroten Lösungen in 1n-Natronlauge und 2n-Soda werden auf Zusatz von Salzsäure zunächst violettrot und entfärben sich dann allmählich. Löslich in konz. Schwefelsäure mit citronengelber Farbe. — $Na_2C_{14}H_6O_{14}N_2As_2$. Violettes Pulver. Unlöslich in Methanol und Alkohol, löslich in Wasser mit roter Farbe, die beim Kochen blaustichig wird. Die Lösung in 50%iger Essigsäure ist violett. Aus der gelbroten Lösung in 1n-Alkalilauge fällt auf Zusatz von Alkohol ein blaurotes Salz (Tetranatriumsalz?) aus. Die wäßr. Lösung gibt mit Barytwasser und Bariumchlorid einen violetten Lack.

E. Arsonsäuren der Carbonsäuren.

Arsonsäuren der Benzoesäure $C_7H_6O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2H$.

Benzol-carbonsäure-(1)-arsonsäure-(2), Benzoesäure-arsonsäure-(2), 2-Carboxy-phenylarsonsäure (o-Benzarsonsäure) $C_7H_7O_5As = (HO)_2OAs \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Aus diazotierter 2-Amino-benzoesäure durch Einw. von Natriumarsenit in neutraler oder alkalischer Lösung (BART, *A.* **429**, 65, 86; D. R. P. 250264; *C.* **1912** II, 882; *Frdl.* **10**, 1254). Durch Einw. von Natriumarsenit auf Kalium-[2-carboxy-benzolisodiazotat] in schwach alkal. Lösung (B., *A.* **429**, 111). Beim Erhitzen von o-Tolylarsonsäure mit Salpetersäure (D: 1,2) im Rohr auf 150° (MICHAELIS, *B.* **48**, 872). — Krystalle (aus Wasser). — Liefert bei der Reduktion mit konz. Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor 2-Carboxy-phenylarsendijodid (S. 433) (M.). — Anilinsalz. Leicht löslich in Wasser (M.).

5-Nitro-benzol-carbonsäure-(1)-arsonsäure-(2), 5-Nitro-benzoesäure-arsonsäure-(2), 4-Nitro-2-carboxy-phenylarsonsäure $C_7H_6O_7NAs$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotierter 5-Nitro-2-amino-benzoesäure und Natriumarsenit-Lösung (KARRER, *B.* **48**, 1061). — Nadeln (aus Wasser). — Liefert bei der Reduktion mit $Na_2S_2O_4$ eine leicht lösliche Substanz.

Benzol-carbonsäure-(1)-arsonsäure-(4), Benzoesäure-arsonsäure-(4), 4-Carboxy-phenylarsonsäure (p-Benzarsonsäure) $C_7H_7O_5As = (HO)_2OAs \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ *(S. 876)*. *B.* Zur Bildung aus p-Tolylarsonsäure und Salpetersäure nach MICHAELIS (*A.* **320**, 303) vgl. SIEBURG, *Ar.* **254**, 228. Geringe Mengen finden sich im Harn des Kalbes nach subcutaner Injektion von p.p'-Arsenobenzoesäure (S., *H.* **97**, 95). — Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub in wäßrig-methylalkoholischer Salzsäure 4-Carboxy-phenylarsin (S. 433) (S., *Ar.* **254**, 226). Einw. von Quecksilberacetat: RAIZISS, KOLMER, GAVRON, *J. biol. Chem.* **40**, 539; vgl. dagegen MASCHMANN, *B.* **59**, 214. — Anilinsalz. Nadeln. Zersetzt sich beim Erhitzen unter Abspaltung von Anilin (M.).

Benzoesäureäthylester-arsonsäure-(4), 4-Arsono-benzoesäureäthylester, 4-Carbäthoxy-phenylarsonsäure $C_9H_{11}O_5As = (HO)_2OAs \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Oxydation von 4-Arsenoso-benzoesäureäthylester (S. 442) mit Wasserstoffperoxyd in alkal. Lösung (FOURNEAU, OECHSLIN, *Bl.* [4] **11**, 911). — Blättchen. Schmilzt gegen 260° unter Verwandlung in ein unschmelzbares Pulver. Löslich in Sodalösung.

Benzoesäuremyricylester-arsonsäure-(4), 4-Arsono-benzoesäuremyricylester[1]) $C_{38}H_{69}O_5As$ = $(HO)_2OAs \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_{31}H_{63}$. *B.* Durch Oxydation von 4-Arsenoso-benzoesäuremyricylester (S. 442) mit Wasserstoffperoxyd in Aceton (SIEBURG, *Ar.* **254**, 244). — Blättchen. Löslich in Alkohol.

Benzoesäure-[2-methoxy-phenylester]-arsonsäure-(4), 4-Arsono-benzoesäure-[2-methoxy-phenylester] $C_{14}H_{13}O_6As$ = $(HO)_2OAs \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Durch Oxydation von 4-Arsenoso-benzoesäure-[2-methoxy-phenylester] (S. 442) mit Wasserstoffperoxyd in Aceton (FOURNEAU, OECHSLIN, *Bl.* [4] **11**, 914). — Nadeln (aus Aceton). Zersetzt sich bei höherer Temperatur, ohne zu schmelzen. Unlöslich in Äther, löslich in heißem Aceton. Leicht löslich in Sodalösung.

[4-Arsono-benzamino]-essigsäure, 4-Arsono-hippursäure, Hippursäure-arsonsäure-(4) $C_9H_{10}O_6NAs$ = $(HO)_2OAs \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Oxydation von 4-Arsenoso-hippursäure (S. 443) mit Wasserstoffperoxyd in alkal. Lösung (HUGOUNENQ, MOREL, *C.* **1913** I, 2120). Geringe Mengen finden sich im Harn des Kalbes nach subcutaner Injektion von p.p'-Arsenobenzoesäure (SIEBURG, *H.* **97**, 97). — Nadeln (aus Alkohol + Äther). Schmilzt nicht ohne Zersetzung (H., M.). Sehr leicht löslich in kaltem Wasser, löslich in Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol (S.; H., M.). Löslich in verd. Salzsäure (S.). — Liefert bei der Reduktion mit $Na_2S_2O_4$ p.p'-Arsenohippursäure (S. 501) (H., M.). — Die wäßr. Lösung gibt erst in der Siedehitze mit Calciumchlorid, Bariumchlorid und Magnesiumchlorid-Ammoniumchlorid-Gemisch Niederschläge (H., M.). — $Na_3C_9H_7O_6NAs + 4H_2O$. Hygroskopische Nadeln (H., M.).

α-[4-Arsono-benzamino]-propionsäure, N-[4-Arsono-benzoyl]-dl-alanin $C_{10}H_{12}O_6NAs$ = $(HO)_2OAs \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Oxydation von N-[4-Arsenoso-benzoyl]-dl-alanin (S. 443) mit Wasserstoffperoxyd in alkal. Lösung (SIEBURG, *Ar.* **254**, 233). — Krystalle (aus Wasser). Schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser. — Die Lösung der Alkalisalze trübt sich mit Calciumchlorid oder Magnesiumchlorid-Ammoniumchlorid-Gemisch erst beim Kochen. Gibt mit Kupfersalzen grüne Niederschläge, die mit etwas Ammoniak tiefblaue Lösungen bilden, aus denen arsen- und ammoniakhaltige, lasurblaue Nadeln auskrystallisieren.

α-[4-Arsono-benzamino]-isocapronsäure, N-[4-Arsono-benzoyl]-dl-leucin $C_{13}H_{18}O_6NAs$ = $(HO)_2OAs \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Oxydation von N-[4-Arsenoso-benzoyl]-dl-leucin (S. 443) mit Wasserstoffperoxyd in alkal. Lösung (SIEBURG, *Ar.* **254**, 237). — Nädelchen. Schwer löslich in heißem Wasser. Leicht löslich in Alkalien.

α-[4-Arsono-benzamino]-β-phenyl-propionsäure, N-[4-Arsono-benzoyl]-dl-phenylalanin $C_{16}H_{16}O_6NAs$ = $(HO)_2OAs \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Oxydation von N-[4-Arsenoso-benzoyl]-dl-phenylalanin (S. 443) mit Wasserstoffperoxyd in alkal. Lösung (SIEBURG, *Ar.* **254**, 234). — Nädelchen. Löslich in Alkohol und heißem Wasser.

α-[4-Arsono-benzamino]-β-[4-oxy-phenyl]-propionsäure, N-[4-Arsono-benzoyl]-dl-tyrosin $C_{16}H_{16}O_7NAs$ = $(HO)_2OAs \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Analog der vorhergehenden Verbindung (SIEBURG, *Ar.* **254**, 236). — Blättchen. Löslich in Alkohol und Wasser. Löslich in Alkalien.

[4-Arsono-benzamino]-bernsteinsäure, N-[4-Arsono-benzoyl]-dl-asparaginsäure $C_{11}H_{12}O_8NAs$ = $(HO)_2OAs \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Analog der vorhergehenden Verbindung (SIEBURG, *Ar.* **254**, 239). — Krystalle. Leicht löslich in Wasser. Färbt Kongopapier blau.

α-[4-Arsono-benzamino]-glutarsäure, N-[4-Arsono-benzoyl]-dl-glutaminsäure $C_{12}H_{14}O_8NAs$ = $(HO)_2OAs \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Analog der vorhergehenden Verbindung (SIEBURG, *Ar.* **254**, 241). — Teilweise krystallisiert. Leicht löslich in Wasser. Färbt Kongopapier blau.

---

[1]) Zur Zusammensetzung des Myricylalkohols vgl. Ergw. Bd. I, S. 222 Anm. 4; Bd. IX, S. 65 Anm. 2.

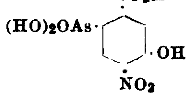
F. Arsonsäuren der Oxy-carbonsäuren.

CO_2H · OH $(HO)_2OAs$·

2-Oxy-benzol-carbonsäure-(1)-arsonsäure-(5), Salicylsäure-arsonsäure-(5), 4-Oxy-3-carboxy-phenylarsonsäure $C_7H_7O_6As$, s. nebenstehende Formel *(S. 877)*. Gibt beim Kochen mit Quecksilberoxyd x-Hydroxymercuri-salicylsäure-arsonsäure-(5) (Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 255030; *C.* **1913** I, 353; *Frdl.* **11**, 1116).

CO_2H $(HO)_2OAs$· · OH

3-Oxy-benzol-carbonsäure-(1)-arsonsäure-(6), 4-Oxy-2-carboxy-phenylarsonsäure $C_7H_7O_6As$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man reduziert 4-Nitro-2-carboxy-phenylarsonsäure mit Ferrosulfat in verd. Natronlauge bei 70°, diazotiert die erhaltene 4-Amino-2-carboxy-phenylarsonsäure, verkocht die Diazoniumverbindung, führt das Reaktionsprodukt mit unterphosphoriger Säure und Kaliumjodid in 4.4′-Dioxy-arsenobenzol-dicarbonsäure-(2.2′) über und oxydiert diese Verbindung mit Wasserstoffperoxyd (KARRER, *B.* **48**, 1061). — Nadeln (aus Wasser). Sehr leicht löslich in Wasser. — Liefert beim Nitrieren mit Salpeterschwefelsäure bei ca. 0° bis +10° 5-Nitro-4-oxy-2-carboxy-phenylarsonsäure.



4-Nitro-3-oxy-benzol-carbonsäure-(1)-arsonsäure-(6), 5-Nitro-4-oxy-2-carboxy-phenylarsonsäure $C_7H_6O_8NAs$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Oxy-2-carboxy-phenylarsonsäure beim Nitrieren mit Salpeterschwefelsäure bei ca. 0° bis +10° (KARRER, *B.* **48**, 1062). — Nädelchen (aus Wasser). Zersetzt sich bei 350—355°. — Liefert bei der Reduktion mit 25%iger unterphosphoriger Säure in siedendem Eisessig auf nachfolgenden Zusatz von Kaliumjodid 5.5′-Diamino-4.4′-dioxy-arsenobenzol-dicarbonsäure-(2.2′).

G. Arsonsäuren der Amine.

1. Arsonsäuren der Monoamine.

a) Arsonsäuren der Monoamine $C_nH_{2n-5}N$.

1. Arsonsäuren des Anilins $C_6H_7N = C_6H_5 \cdot NH_2$.

1-Amino-benzol-arsonsäure-(2), 2-Amino-phenylarsonsäure $C_6H_8O_3NAs = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot AsO(OH)_2$. *B.* Durch Reduktion von 2-Nitro-phenylarsonsäure mit Ferrosulfat und Natronlauge (JACOBS, HEIDELBERGER, ROLF, *Am. Soc.* **40**, 1583). In geringer Menge bei der elektrolytischen Reduktion von 2-Nitro-phenylarsonsäure in Natriumacetat-Lösung an einer Platin-Kathode (FICHTER, ELKIND, *B.* **49**, 246). Aus Oxanilid-diarsonsäure-(2.2′) beim Kochen mit 10%iger Schwefelsäure (BENDA, *B.* **44**, 3307). — Nadeln. F: 153° (Zers.) (B.; J., H., R.). Sehr leicht löslich in Alkohol und Wasser, leicht in Eisessig, sehr schwer in Äther; sehr leicht löslich in Säuren und Alkalien; die wäßr. Lösung färbt Kongopapier violett (B.). — Liefert beim Erwärmen mit $Na_2S_2O_4$-Lösung 2.2′-Diamino-arsenobenzol (B., *B.* **44**, 3305). Gibt beim Erhitzen mit Kaliumjodid und verd. Schwefelsäure auf 80—85° 2-Jod-anilin (B.). — Ist giftiger als 4-Amino-phenylarsonsäure (B.). — Beim Diazotieren und Kuppeln mit β-Naphthol in sodaalkalischer Lösung entsteht ein orangegelber Farbstoff, der auf Zusatz von Natronlauge gelb wird (Unterschied von 3- und 4-Amino-phenylarsonsäure) (B.). Beim Diazotieren und Kuppeln mit Naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.6) entsteht ein orangeroter Farbstoff (J., H., R.). — Silbersalz. Fällt amorph aus und wandelt sich in wenigen Sekunden in Nadeln um (B.). — Bariumsalz. Krystalle (B.).

Oxanilid-diarsonsäure-(2.2′) $C_{14}H_{14}O_8N_2As_2 = (HO)_2AsO \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot AsO(OH)_2$. *B.* Man erhitzt 5-Nitro-2-amino-phenylarsonsäure mit Oxalsäure und Natronlauge auf 160—165°, kocht das Reaktionsprodukt mit Eisenpulver und Essigsäure, diazotiert und erwärmt die Diazoverbindung mit Alkohol und Kupferpulver auf 55—60° (BENDA, *B.* **44**, 3307). — Blättchen (aus Natriumacetat-Lösung mit Salzsäure gefällt). — Beim Kochen mit verd. Schwefelsäure entsteht 2-Amino-phenylarsonsäure.

Phenylglycinamid-arsonsäure-(2), 2-Arsono-phenylglycinamid $C_8H_{11}O_4N_2As = H_2N \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot AsO(OH)_2$. *B.* Beim Kochen von 2-Amino-phenylarsonsäure mit

1 Mol Chloracetamid und 1 Mol Natronlauge (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **41**, 1598). — Platten (aus Wasser). Zersetzt sich bei schnellem Erhitzen bei 198—199°. Löslich in heißem 50%igem Alkohol und heißem Wasser, schwer löslich in heißem Methanol und Alkohol.

2 - Arsono - phenylglycin - anilid $C_{14}H_{15}O_4N_2As = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot AsO(OH)_2$. *B.* Durch Kochen äquimolekularer Mengen von 2-amino-phenylarsonsaurem Natrium und Chloracetanilid mit Natriumjodid in 50%igem Alkohol (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **41**, 1638). — Prismen mit 1 H_2O (aus 50%igem Alkohol). Schmilzt wasserfrei bei 160—163° (Zers.). Sehr leicht löslich in heißem 50%igem Alkohol, leicht in heißem Eisessig und kaltem Methanol, löslich in Alkohol, sehr schwer löslich in siedendem Wasser und kaltem Eisessig.

2-Arsono-phenylglycin-[2-oxy-anilid] $C_{14}H_{15}O_5N_2As = HO \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot AsO(OH)_2$. *B.* Beim Kochen äquimolekularer Mengen von 2-Amino-phenylarsonsäure, 2-Chloracetamino-phenol und Natronlauge (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **41**, 1638). — Nadeln mit ½ H_2O (aus Wasser). Schmilzt wasserfrei bei 151—153° (Zers.). Leicht löslich in heißem 50%igem Alkohol, löslich in kaltem Methanol und kaltem Alkohol, schwer löslich in heißem Wasser.

2 - Arsono - phenylglycin - [3 - oxy - anilid] $C_{14}H_{15}O_5N_2As = HO \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot AsO(OH)_2$. *B.* Beim Kochen äquimolekularer Mengen 2-Amino-phenylarsonsäure, 3-Chloracetamino-phenol und Natronlauge (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **41**, 1639). — Rötliche mikroskopische Plättchen mit ca. 2 H_2O (aus heißer ammoniakalischer Lösung mit Salzsäure gefällt). F: 103—105°. Schmilzt wasserfrei bei 180° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, Methanol, Eisessig und heißem Wasser.

2-Arsono-phenylglycin-[4-oxy-anilid] $C_{14}H_{15}O_5N_2As = HO \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot AsO(OH)_2$. *B.* Beim Kochen äquimolekularer Mengen von 2-Amino-phenylarsonsäure, 4-Chloracetamino-phenol und Natronlauge (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **41**, 1639). — Mikroskopische Plättchen (aus ammoniakalischer Lösung mit Salzsäure gefällt). F: 208—209° (Zers.). Sehr schwer löslich in heißem Wasser, leicht in heißem Methanol und 50%igem Alkohol.

2 - Arsono - phenylglycin - ureid $C_9H_{12}O_5N_3As = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot AsO(OH)_2$. *B.* Beim Kochen von 2-Amino-phenylarsonsäure mit 1 Mol Chloracetylharnstoff und 1 Mol Natronlauge (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **41**, 1608). — Nadeln (aus heißer ammoniakalischer Lösung mit Eisessig gefällt). F: 231—232° (Zers.). Unlöslich in den üblichen neutralen Lösungsmitteln.

2-Arsono-phenylglycin-[ω-methyl-ureid] $C_{10}H_{14}O_5N_3As = CH_3 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot AsO(OH)_2$. *B.* Beim Kochen äquimolekularer Mengen von 2-Amino-phenylarsonsäure, N-Methyl-N'-chloracetyl-harnstoff und Natronlauge (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **41**, 1608). — Nadeln (aus ammoniakalischer Lösung durch Eisessig gefällt). F: 218° (Zers.). Sehr schwer löslich in heißem Wasser, Alkohol und Methanol, löslich in heißem Eisessig.

4-Nitro-1-amino-benzol-arsonsäure-(2), 5-Nitro-2-amino-phenylarsonsäure $C_6H_7O_5N_2As$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 4-Nitro-anilin mit Arsensäure auf 210° (BENDA, *B.* **44**, 3294; Höchster Farbw., D. R. P. 243693; *C.* **1912** I, 762; *Frdl.* **10**, 1246). — Orangegelbe Prismen (aus Wasser). F: 235—236° (Zers.); sehr leicht löslich in Methanol, leicht in Alkohol und siedendem Wasser; sehr schwer löslich in verd. Säuren in der Kälte, sehr leicht in Ammoniak, Alkalilaugen, Alkalicarbonaten und Natriumacetat-Lösung (B.; H. F.). — Gibt bei der Reduktion mit Ferrochlorid und Natronlauge bei Zimmertemperatur 2.5-Diamino-phenylarsonsäure (B., *B.* **44**, 3302; H. F., D. R. P. 248047; *C.* **1912** II, 214; *Frdl.* **11**, 1034). Liefert beim Kochen mit Kaliumjodid und Schwefelsäure 2-Jod-4-nitro-anilin (B., *B.* **44**, 3295). Beim Erwärmen mit Kalilauge auf dem Wasserbad entsteht 5-Nitro-2-oxy-phenylarsonsäure (B., *B.* **44**, 3295).

NH_2 · $AsO(OH)_2$ · NO_2

1 - Amino - benzol - arsonsäure - (3), 3 - Amino - phenylarsonsäure $C_6H_8O_3NAs = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot AsO(OH)_2$ (*S. 878*). *B.* Aus 3-Nitro-phenylarsonsäure durch Reduktion mit Wasserstoff in Gegenwart von Palladium-(2)-hydroxyd in Natronlauge unter 2—3 Atm. Überdruck (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 286547; *C.* **1915** II, 731; *Frdl.* **12**, 830). Zur Bildung durch Reduktion von 3-Nitro-phenylarsonsäure mit Natriumamalgam vgl. a. BERTHEIM, BENDA, *B.* **44**, 3299. Durch Reduktion von 3-Nitro-phenylarsonsäure mit Ferrosulfat und Natronlauge bei Zimmertemperatur (JACOBS, HEIDELBERGER, ROLF, *Am. Soc.* **40**, 1583). Aus Phenylendiamin-(1.4)-arsonsäure-(2) bei der Diazotierung in schwefelsaurer Lösung und nachfolgenden Behandlung mit Kupferpulver und Alkohol (BENDA, *B.* **44**, 3302). —

F: 213—215° (Zers.) (J., H., R.). — Beim Diazotieren und Kuppeln mit β-Naphthol entsteht ein orangefarbenes Produkt, das beim Behandeln mit Natronlauge rot wird (Unterschied von 2-Amino-phenylarsonsäure) (BENDA, *B.* **44**, 3305).

Oxanilsäure - arsonsäure - (3), 3 - Oxalamino - phenylarsonsäure $C_8H_8O_6NAs$ = $HO_2C\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot AsO(OH)_2$. *B.* Beim Erhitzen von 1-Amino-benzol-arsonsäure-(3) mit Oxalsäure auf 130—140° (Höchster Farbw., D. R. P. 261643; *C.* **1913** II, 195; *Frdl.* **11**, 1035). — Nadeln (aus Wasser). — Beim Behandeln mit Salpeterschwefelsäure bei Zimmertemperatur und nachfolgenden Kochen mit verd. Salzsäure erhält man 4-Nitro-1-amino-benzol-arsonsäure-(3) und geringe Mengen 2-Nitro-1-amino-benzol-arsonsäure-(3).

3-Carbäthoxyamino-phenylarsonsäure, 3-Arsono-phenylurethan $C_9H_{12}O_5NAs$ = $C_2H_5\cdot O_2C\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot AsO(OH)_2$. *B.* Durch Einw. von Chlorameisensäureäthylester auf 1-Amino-benzol-arsonsäure-(3) in Sodalösung unter Kühlung (Höchster Farbw., D.R.P. 256343; *C.* **1913** I, 758; *Frdl.* **11**, 1034). — Nadeln (aus Wasser). F: ca. 180° (Zers.). — Gibt beim Behandeln mit Salpeterschwefelsäure unter Kühlung 2-Nitro-1-carbäthoxyamino-benzol-arsonsäure-(3).

Phenylglycinamid-arsonsäure-(3), 3 - Arsono - phenylglycinamid $C_8H_{11}O_4N_2As$ = $H_2N\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot AsO(OH)_2$. *B.* Beim Kochen äquimolekularer Mengen von 1-Amino-benzol-arsonsäure-(3), Chloracetamid und Natronlauge (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **41**, 1598). — Nadeln (aus Wasser). F: 175—177° (Zers.). Sehr leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol und Eisessig, unlöslich in heißem Aceton.

3-Arsono-phenylglycin-methylamid $C_9H_{13}O_4N_2As$ = $CH_3\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot AsO(OH)_2$. *B.* Beim Kochen von 3-Amino-phenylarsonsäure mit Chloressigsäure-methylamid und Natronlauge (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **41**, 1598). — Mikroskopische Nadeln oder Plättchen (aus Wasser). F: 193—194,5° (Zers.). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser und 50%igem Alkohol.

3 - Arsono - phenylglycin - anilid $C_{14}H_{15}O_4N_2As$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot AsO(OH)_2$. *B.* Beim Kochen äquimolekularer Mengen von 3-Amino-phenylarsonsäure, Chloressigsäure-anilid und Natronlauge mit Natriumjodid und Alkohol (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **41**, 1640). Eisessighaltige Prismen (aus Eisessig). Zersetzt sich bei 217° bis 218°. Schwer löslich in heißem Wasser, leichter in Alkohol.

3-Arsono-phenylglycin-[2-oxy-anilid] $C_{14}H_{15}O_5N_2As$ = $HO\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot AsO(OH)_2$. *B.* Beim Kochen äquimolekularer Mengen von 3-Amino-phenylarsonsäure, 2-Chloracetamino-phenol und Natronlauge (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **41**, 1640). — Mikroskopische Nadeln (aus ammoniakalischer Lösung mit Säuren gefällt). F: 190—192° (Zers.). Löslich in Methanol, siedendem Eisessig und siedendem Wasser, schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol. — Ammoniumsalz. Nadeln.

3-Arsono-phenylglycin-[3-oxy-anilid] $C_{14}H_{15}O_5N_2As$ = $HO\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot AsO(OH)_2$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung. — Schwach purpurfarbene Plättchen und Nadeln mit ca. 1,5 H_2O (aus 50%igem Alkohol). Die wasserfreie Verbindung zersetzt sich bei 180—190° (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **41**, 1641). Sehr leicht löslich in Methanol, leicht in heißem Wasser, verd. Alkohol und Essigsäure, unlöslich in Äther, Aceton und Benzol.

3-Arsono-phenylglycin-[4-oxy-anilid] $C_{14}H_{15}O_5N_2As$ = $HO\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot AsO(OH)_2$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung. — Mikroskopische Plättchen (aus Wasser). Sintert und dunkelt bei 170°, zersetzt sich bei 180° (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **41**, 1642). Leicht löslich in heißem Wasser und heißem Alkohol, schwer in heißem Aceton; löslich in warmer verdünnter Salzsäure.

3 - Arsono - phenylglycin - ureid $C_9H_{12}O_5N_3As$ = $H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot AsO(OH)_2$. *B.* Beim Kochen äquimolekularer Mengen von 3-Amino-phenylarsonsäure, Chloracetylharnstoff und Natronlauge (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **41**, 1609). — Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei 208—209°. Löslich in heißem Wasser und heißem 50%igem Alkohol.

3-Arsono-phenylglycin-[ω-methyl-ureid] $C_{10}H_{14}O_5N_3As$ = $CH_3\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot AsO(OH)_2$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung. — Nadeln (aus Wasser). F: 213—213,5° (Zers.) (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **41**, 1609). Schwer löslich in heißem 50%igem Alkohol und heißem Wasser.

4 - Chlor - 1 - amino - benzol - arsonsäure - (3), 6 - Chlor - 3 - amino - phenylarsonsäure $C_6H_7O_3NClAs$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 6-Chlor-3-nitro-phenylarsonsäure in Natronlauge mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickelpulver unter 2—3 Atm. Überdruck (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 286547; *C.* **1915** II, 731; *Frdl.* **12**, 830). — Nadeln. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Löslich in Alkohol, schwer löslich in Wasser.

NH_2 · $AsO(OH)_2$ · Cl

2-Nitro-1-amino-benzol-arsonsäure-(3), 2-Nitro-3-amino-phenylarsonsäure $C_6H_7O_5N_2As$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Verseifen von 2-Nitro-1-carbäthoxyamino-benzol-arsonsäure-(3) mit konz. Schwefelsäure bei 70—80° (Höchster Farbw., D. R. P. 256343; *C.* **1913** I, 758; *Frdl.* **11**, 1034). Entsteht in geringer Menge neben 4-Nitro-1-amino-benzol-arsonsäure-(3) beim Behandeln von 1-Oxalamino-benzol-arsonsäure-(3) mit Salpeterschwefelsäure bei Zimmertemperatur und nachfolgenden Kochen mit verd. Salzsäure (H. F., D. R. P. 261643; *C.* **1913** II, 195; *Frdl.* **11**, 1035). — Orangegelbe Nadeln. Schwer löslich in heißem Wasser und verd. Mineralsäuren, leicht in Alkalien (H. F., D. R. P. 256343). — Liefert bei der Reduktion mit $Na_2S_2O_4$ 2.3-Diamino-phenylarsonsäure (H. F., D. R. P. 256343). Gibt beim Erhitzen mit starker Kalilauge 2-Nitro-3-oxy-phenylarsonsäure (H. F., D. R. P. 256343). Gibt beim Diazotieren und nachfolgenden Behandeln mit Natriumazid 2-Nitro-3-azido-phenylarsonsäure (KARRER, *B.* **46**, 252).

NH_2, NO_2, $AsO(OH)_2$

2-Nitro-1-carbäthoxyamino-benzol-arsonsäure-(3), 2-Nitro-3-carbäthoxyamino-phenylarsonsäure $C_9H_{11}O_7N_2As = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot AsO(OH)_2$. *B.* Beim Behandeln von 1-Carbäthoxyamino-benzol-arsonsäure-(3) mit Salpeterschwefelsäure unter Kühlung (Höchster Farbw., D. R. P. 256343; *C.* **1913** I, 758; *Frdl.* **11**, 1034). — Hellgelbes Krystallpulver. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkalien mit gelbroter Farbe.

4-Nitro-1-amino-benzol-arsonsäure-(3), 6-Nitro-3-amino-phenylarsonsäure $C_6H_7O_5N_2As$, s. nebenstehende Formel. *B.* Entsteht neben geringen Mengen 2-Nitro-1-amino-benzol-arsonsäure-(3) beim Behandeln von 1-Oxalamino-benzol-arsonsäure-(3) mit Salpeterschwefelsäure bei Zimmertemperatur und nachfolgenden Kochen mit verd. Salzsäure (Höchster Farbw., D. R. P. 261643; *C.* **1913** II, 195; *Frdl.* **11**, 1035). — Hellgelbe Nadeln. — Gibt beim Erhitzen mit starker Kalilauge 6-Nitro-3-oxy-phenylarsonsäure.

NH_2, $AsO(OH)_2$, NO_2

1-Amino-benzol-arsonsäure-(4), 4-Amino-phenylarsonsäure, Arsanilsäure $C_6H_8O_3NAs = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot AsO(OH)_2$ *(S. 878)*. *B.* {Beim Erhitzen von arsensaurem Anilin .... FOURNEAU, *C.* **1907** II, 1008}; KOBER, DAVIS, *Am. Soc.* **41**, 451; FICHTER, ELKIND, *B.* **49**, 239). Aus 4-Nitro-phenylarsonsäure bei der Reduktion mit Wasserstoff in Gegenwart von Palladium in Natronlauge oder Natriumacetat-Lösung unter 2—3 Atm. Überdruck (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 286547; *C.* **1915** II, 731; *Frdl.* **12**, 830) oder bei der Reduktion mit Ferrosulfat und Natronlauge (JACOBS, HEIDELBERGER, ROLF, *Am. Soc.* **40**, 1584). Aus 4.4'-Diamino-arsenobenzol bei der Oxydation mit Wasserstoffperoxyd in ammoniakalischer Lösung oder mit Jod in essigsaurer Lösung (EHRLICH, BERTHEIM, *B.* **44**, 1263). — Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen bei 25°: FI., *B.* **54**, 1280. Das Natriumsalz wirkt der Beschleunigung der Zersetzung von Wasserstoffperoxyd durch Ferrihydroxyd entgegen (H. W. FISCHER, BRIEGER, *Ph. Ch.* **80**, 446).

Arsanilsäure gibt bei der Oxydation mit Sulfomonopersäure in neutraler oder schwach alkal. Lösung unter Kühlung 4-Nitroso-phenylarsonsäure (KARRER, *B.* **45**, 2066; D. R. P. 256963; *C.* **1913** I, 1077; *Frdl.* **11**, 1038). Liefert bei der Oxydation mit Kaliumferricyanid in Natronlauge Azoxybenzol-diarsonsäure-(4.4') (S. 499) (REITZENSTEIN, *J. pr.* [2] **82**, 267). Gibt bei der elektrolytischen Reduktion in salzsaurer Lösung, zweckmäßig an einer amalgamierten Zink-Kathode, unter Kühlung und unter Luftausschluß 4-Amino-phenylarsin; ohne Kühlung erhält man außerdem Anilin und Arsenwasserstoff; bei Luftzutritt entsteht 4.4'-Diamino-arsenobenzol (FICHTER, ELKIND, *B.* **49**, 240, 243). 4-Amino-phenylarsonsäure gibt bei der Reduktion mit Zink und methylalkoholischer Salzsäure 4-Amino-phenylarsin (Höchster Farbw., D. R. P. 251571; *C.* **1912** II, 1415; *Frdl.* **11**, 1043; vgl. KAHN, *Ch. Z.* **36**, 1099). {Wird durch .... schweflige Säure oder durch methylalkoholische Phenylhydrazinlösung .... zu [4-Amino-phenyl]-arsenoxyd .... reduziert; durch Einw. von Zinnchlorür .... oder .... $Na_2S_2O_4$ entsteht 4.4'-Diamino-arsenobenzol .... (Höchster Farbw., D. R. P. 206057; *C.* **1909** I, 962}; vgl. a. EHRLICH, BERTHEIM, *B.* **43**, 918; **44**, 1264). Das Natriumsalz liefert bei der Reduktion mit Jodwasserstoffsäure unter Zusatz von schwefliger Säure unter Kühlung 4-Amino-phenylarsendijodid (BERTHEIM, *B.* **44**, 1072). Beim Behandeln mit Phosphortrichlorid in Essigester entsteht 4-Amino-phenylarsendichlorid (E., BE., *B.* **43**, 920). Beim Einleiten von 2 Mol Chlor in die Lösung in Eisessig bei höchstens 40° erhält man 3.5-Dichlor-4-amino-phenylarsonsäure, 2.4.6-Trichlor-anilin und Arsensäure (BE., *B.* **43**, 534). Bei der Einw. von 0,5 Mol Brom auf Arsanilsäure in Eisessig entsteht 3-Brom-4-amino-phenylarsonsäure (BE., *B.* **43**, 533). Bei der Einw. von Bromwasser wird Arsanilsäure unter Bildung von 2.4.6-Tribrom-anilin und Arsensäure gespalten; beim Behandeln mit Natriumhypobromit in salzsaurer Lösung erhält man außerdem **3.5-Dibrom-4-amino-phenylarsonsäure** (BE., *B.* **43**, 530, 535). Arsanilsäure gibt beim Erwärmen mit 2 Atomen Jod und Quecksilberoxyd in Methanol 3-Jod-4-amino-phenylarsonsäure; beim Erwärmen mit Kaliumjodat, Kaliumjodid und verd. Schwefelsäure entsteht **3.5-Dijod-4-amino-phenylarsonsäure** (BE.,

B. **43**, 533, 535). Das Natriumsalz zersetzt sich bei längerem Aufbewahren bei 35—40° allmählich unter Bildung von Arsentrioxyd und Arsensäure (FRANÇOIS, *C.* **1918** II, 16). Durch Wasser wird das Natriumsalz schon bei kurzem Erhitzen teilweise zersetzt (FOURNEAU, *C.* **1907** II, 1008; CANDUSSIO, *C.* **1909** II, 1488; SCHMITZ, *B.* **47**, 363); noch leichter zersetzlich ist das Lithiumsalz; Zusatz von Alkali oder Harnstoff wirkt der Zersetzung der Salze durch Wasser entgegen (SCHM.). Beim Behandeln von Arsanilsäure mit Salpeterschwefelsäure bei 10—15° erhält man 3.5-Dinitro-4-amino-phenylarsonsäure, 2.4.6-Trinitro-anilin und eine Verbindung [4-Arsono-benzol-diazoniumhydroxyd-(1)(?)], die mit Naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.6) eine rote, mit Resorcin eine gelbe Färbung gibt; beim Nitrieren unterhalb 10° entsteht außerdem 3-Nitro-4-amino-phenylarsonsäure (BENDA, *B.* **45**, 56; vgl. a. B., *B.* **44**, 3451 Anm.). Das Natriumsalz liefert beim Erhitzen mit Mercuriacetat und Wasser auf 100° und nachfolgenden Kochen mit Natronlauge 3-Hydroxymercuri-4-amino-phenylarsonsäure und 3.5-Bis-hydroxymercuri-4-amino-phenylarsonsäure (WELLCOME, BARROWCLIFF, Engl. Pat. 12472 [1908]). Beim Behandeln mit Acetaldehyd und Bromwasserstoffsäure (D: 1,49) und Zersetzen des Reaktionsprodukts mit Wasser entsteht Chinaldin-arsonsäure-(6) (Syst. No. 3457) (FRÄNKEL, LÖWY, *B.* **46**, 2549). Arsanilsäure gibt beim Kochen mit 4-Nitrosophenylarsonsäure in Eisessig Azobenzol-diarsonsäure-(4.4′) (KARRER, *B.* **45**, 2362). Liefert beim Behandeln mit 3-Amino-4-oxy-phenylarsonsäure in Methanol und Zinnchlorür in alkoh. Salzsäure in Gegenwart von Jodwasserstoffsäure bei —10° bis —5° 3.4′-Diamino-4-oxy-arsenobenzol (Höchster Farbw., D. R. P. 251104; *C.* **1912** II, 1414; *Frdl.* **11**, 1071). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: AGFA, D. R. P. 222063; *C.* **1910** I, 2001; *Frdl.* **9**, 1054; NOELTING, *Bl.* [4] **19**, 341. — Beim Diazotieren und Kuppeln mit β-Naphthol entsteht ein orangefarbenes Produkt, das bei Zusatz von Natronlauge rot wird (Unterschied gegen 2-Amino-phenylarsonsäure) (BENDA, *B.* **44**, 3305).

Natriumsalz, Atoxyl $NaC_6H_7O_3NAs + aq$ *(S. 879)*. Adsorption an Ferrihydroxyd: H. W. FISCHER, KUZNITZKY, *Bio. Z.* **27**, 313. Über die leichte Zersetzlichkeit von Atoxyl s. o. Atoxyl ist gegen Bacillus prodigiosus unwirksam (FRIEDBERGER, JOACHIMOGLU, *Bio. Z.* **79**, 139). Wirkung auf Trypanosoma brucei (Nagana-Erreger): TEICHMANN, *Bio. Z.* **81**, 294; auf höhere Tiere: BLUMENTHAL, NAVASSART, *Bio. Z.* **32**, 382; MUTO, *Ar. Pth.* **62**, 494; LAUNOY, *C. r.* **151**, 898; PATTA, CACCIA, *C.* **1912** I, 1043. Verhalten im Organismus von Tieren: BL., N.; M.; im Organismus von Menschen: TH. FISCHER, HOPPE, *C.* **1910** I, 44; LOCKEMANN, *Bio. Z.* **78**, 2. Über das physiologische und pharmakologische Verhalten von Atoxyl vgl. a. HEFFTER, KEESER in A. HEFFTER, Handbuch der experimentellen Pharmakologie Bd. III, 1. Hälfte [Berlin 1927], S. 506. {Verhalten von Atoxyl gegenüber verschiedenen Agenzien: MONFERRINO, *C.* **1908** II, 1897}; FIORI, *C.* **1910** II, 46. Zur Bestimmung löst man Atoxyl in konz. Schwefelsäure, versetzt nacheinander mit überschüssigem Kaliumpermanganat, Oxalsäure und Kaliumjodid und titriert das abgeschiedene Jod (RUPP, *Ar.* **256**, 195; vgl. a. R., LEHMANN, *Apoth. Ztg.* **26** [1911], 203) oder man erhitzt Atoxyl mit konz. Schwefelsäure über freier Flamme, fällt aus der erhaltenen Lösung nach Zusatz von schwächerer Schwefelsäure mit Kaliumjodid Arsentrijodid aus und titriert dieses in Natriumdicarbonat-Lösung mit Jod (BRESSANIN, *G.* **42** I, 453; vgl. a. BR., *C.* **1911** II, 1964, 1965). — Silbersalz $AgC_6H_7O_3NAs$. Giftwirkung auf Kaninchen: BLUMENTHAL, *Bio. Z.* **28**, 93. — Calciumsalz. Giftwirkung auf Kaninchen: BL., N., *Bio. Z.* **32**, 385. — $Hg(C_6H_7O_3NAs)_2$. Weißes Pulver. Schwer löslich in Wasser; leicht löslich in Natriumchlorid-Lösung (AGFA, D. R. P. 237787; *C.* **1911** II, 920; *Frdl.* **10**, 1251; vgl. a. D. R. P. 239557; *C.* **1911** II, 1398). Kryoskopisches Verhalten in Natriumchlorid-Lösung: CIUFO, MAMELI, *C.* **1913** I, 1709. Wird durch Alkalien in der Kälte langsam unter Bildung von Quecksilberoxyd zersetzt (AGFA, D. R. P. 237787). Giftwirkung auf Ratten: BLUMENTHAL, *Bio. Z.* **32**, 69. Physiologische Wirkung der Lösung in Natriumchlorid auf Kaninchen und Menschen: C., M. — $HO \cdot Hg \cdot C_6H_7O_3NAs$. Schwer löslich in Wasser; ist in Natriumchlorid-Lösung schwerer löslich als das vorangehende Quecksilbersalz (AGFA, D. R. P. 237787; vgl. a. D. R. P. 239557). Wird durch Alkalien leichter zersetzt als das vorangehende Quecksilbersalz. — Salz aus Arsanilsäure, Molybdänsäure und Guanidin $(CH_6N_3)_3[(MoO_4)_3As \cdot C_6H_4 \cdot NH_2] + 5H_2O$. Hellgelbe Blättchen (aus Wasser) (ROSENHEIM, BILECKI, *B.* **46**, 553).

4-Methylamino-phenylarsonsäure, N-Methyl-arsanilsäure $C_7H_{10}O_3NAs = CH_3 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot AsO(OH)_2$. *B.* Durch Umsetzung von diazotiertem N-Methyl-N-acetyl-p-phenylendiamin mit Natriumarsenit und nachfolgende Verseifung (Höchster Farbw., D. R. P. 294731; *C.* **1916** II, 861; *Frdl.* **12**, 838). Durch Erhitzen von Methylanilin mit Arsentrichlorid und Pyridin auf 108—110° und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Sodalösung und Wasserstoffperoxyd (ÖCHSLIN, *A. ch.* [9] **1**, 250). — Krystallinisch. Löslich in heißem Wasser, Alkohol und überschüssiger Salzsäure (H. F.). — Beim Erwärmen mit rauchender Salpetersäure auf dem Wasserbad entsteht 3.5-Dinitro-4-methylnitramino-phenylarsonsäure (H. F.).

4-Dimethylamino-phenylarsonsäure, N.N-Dimethyl-arsanilsäure $C_8H_{12}O_3NAs = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot AsO(OH)_2$ *(S. 879)*. Gibt beim Behandeln mit 62%iger Salpetersäure und Essigsäureanhydrid in Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur 3-Nitro-4-dimethylamino-phenylarsonsäure (KARRER, *B.* **46**, 516). Liefert beim Erwärmen mit Salpeterschwefelsäure auf 40—50° 3.5-Dinitro-4-methylnitramino-phenylarsonsäure (Höchster Farbw., D. R. P. 293842; *C.* **1916** II, 620; *Frdl.* **12**, 835).

4-Äthylamino-phenylarsonsäure, N-Äthyl-arsanilsäure $C_8H_{12}O_3NAs = C_2H_5 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot AsO(OH)_2$. *B.* Man erhitzt Äthylanilin mit Arsentrichlorid und Pyridin auf 108—110° und behandelt das Reaktionsprodukt mit Sodalösung und Wasserstoffperoxyd (OECHSLIN, *A. ch.* [9] **1**, 250). — Zersetzt sich bei 190°.

4-Isoamylamino-phenylarsonsäure, N-Isoamyl-arsanilsäure $C_{11}H_{18}O_3NAs = C_5H_{11} \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot AsO(OH)_2$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung. — Zersetzt sich gegen 182° (OECHSLIN, *A. ch.* [9] **1**, 250).

4-Benzylamino-phenylarsonsäure, N-Benzyl-arsanilsäure $C_{13}H_{14}O_3NAs = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot AsO(OH)_2$. *B.* Man kocht Arsanilsäure mit Benzylchlorid, alkoh. Natronlauge und Natriumjodid (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **41**, 1827). — Krystalle (aus 50%igem Alkohol). Zersetzt sich bei ca. 255°. Sehr schwer löslich in heißem Wasser, löslich in kaltem Methanol, leicht löslich in siedendem Alkohol und siedendem Eisessig; unlöslich in 10%iger Salzsäure, löslich in stärkerer Salzsäure. — Natriumsalz. Tafeln.

4-[4-Nitro-benzylamino]-phenylarsonsäure, N-[4-Nitro-benzyl]-arsanilsäure $C_{13}H_{13}O_5N_2As = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot AsO(OH)_2$. *B.* Man kocht Arsanilsäure mit 4-Nitro-benzylchlorid und alkoh. Natronlauge (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **41**, 1828). — Gelbe mikroskopische Nadeln (aus 85%igem Alkohol). Schmilzt nicht bis 280°. Unlöslich in siedendem Wasser, schwer löslich in siedendem Methanol und Eisessig.

4-[β-Phenoxy-äthylamino]-phenylarsonsäure, N-[β-Phenoxy-äthyl]-arsanilsäure $C_{14}H_{16}O_4NAs = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot AsO(OH)_2$. *B.* Man kocht Arsanilsäure mit β-Phenoxy-äthylbromid, Natriumjodid und alkoh. Natronlauge (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **41**, 1831). — Krystalle mit 1 H_2O (aus der wäßr. Lösung des Natriumsalzes mit Eisessig gefällt). Die wasserfreie Verbindung zersetzt sich nicht bis 280°. Löslich in heißem Methanol und Alkohol, sehr schwer löslich in siedendem Wasser und Eisessig. — $NaC_{14}H_{15}O_4NAs + 3{,}5\,H_2O$. Mikroskopische Nadeln (aus Alkohol).

4-[β-(2-Carbaminyl-phenoxy)-äthylamino]-phenylarsonsäure, N-[β-(2-Carbaminyl-phenoxy)-äthyl]-arsanilsäure, [β-(4-Arsono-anilino)-äthyläther]-salicylsäureamid $C_{15}H_{17}O_5N_2As = H_2N \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot AsO(OH)_2$. *B.* Beim Kochen von Arsanilsäure mit [β-Brom-äthyläther]-salicylsäureamid, Natriumjodid und alkoh. Natronlauge (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **41**, 1832). — Mikroskopische Prismen (aus 50%igem Alkohol). Schmilzt bei längerem Erhitzen auf 280° unter Zersetzung. Sehr schwer löslich in siedendem Wasser, schwer in den meisten Lösungsmitteln, leichter löslich in heißem Eisessig und heißem 50%igem Alkohol.

4-[β-(4-Acetamino-phenoxy)-äthylamino]-phenylarsonsäure, N-[β-(4-Acetamino-phenoxy)-äthyl]-arsanilsäure, 4-Acetamino-phenol-[β-(4-arsono-anilino)-äthyläther] $C_{16}H_{19}O_5N_2As = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot AsO(OH)_2$. *B.* Man kocht Arsanilsäure mit 4-Acetamino-phenol-[β-brom-äthyläther], Natriumjodid und alkoh. Natronlauge (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **41**, 1831). — Tafeln (aus 50%igem Alkohol). Schmilzt nicht bis 275°. Unlöslich in siedendem Wasser, sehr schwer löslich in heißem Alkohol und Methanol, löslich in 50%igem Alkohol und Eisessig. — $NaC_{16}H_{18}O_5N_2As$. Mikroskopische Tafeln mit ca. 3 H_2O (aus verd. Alkohol).

4-[3-Nitro-4-oxy-benzylamino]-phenylarsonsäure, N-[3-Nitro-4-oxy-benzyl]-arsanilsäure $C_{13}H_{13}O_6N_2As = HO \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot AsO(OH)_2$. *B.* Man kocht Arsanilsäure mit 3-Nitro-4-oxy-benzylchlorid und alkoh. Natronlauge (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **41**, 1828). — Mikroskopische wasserfreie Nadeln (aus der wäßr. Lösung des Natriumsalzes mit Eisessig gefällt) oder kleine gelbe Krystalle mit 1 H_2O (aus 85%igem Alkohol). Die wasserfreie Verbindung dunkelt und sintert bei 210°, zersetzt sich bei ca. 245° bis 250°. Unlöslich in siedendem Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, Methanol und Eisessig.

4-Sulfomethylamino-phenylarsonsäure, 4-Arsono-anilino-methansulfonsäure $C_7H_{10}O_6NSAs = HO_3S \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot AsO(OH)_2$[1]. *B.* Aus Formaldehyd-Natriumbisulfit und dem Natriumsalz der Arsanilsäure in Wasser bei nachfolgendem Ansäuern mit verd.

[1]) Zur Konstitution vgl. Ergw. Bd. I, S. 303 Anm. 2.

Salzsäure (ABELIN, *Bio. Z.* **78**, 194). — Nadeln. Zersetzt sich bei 148°. — Ist längere Zeit haltbar. Gibt im Schwefelsäure-Exsiccator Schwefeldioxyd ab. — Ist sehr wenig giftig und von geringer therapeutischer Wirksamkeit.

4-Phenacylamino-phenylarsonsäure, N-Phenacyl-arsanilsäure $C_{14}H_{14}O_4NAs = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot AsO(OH)_2$. *B.* Man kocht Arsanilsäure mit Phenacylbromid und alkoh. Natronlauge (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **41**, 1832). — Gelbliche mikroskopische Nadeln (aus der wäßr. Lösung des Natriumsalzes mit Eisessig gefällt). Zersetzt sich bei 185—187°. Schwer löslich in den üblichen Lösungsmitteln. Mit gelber Farbe löslich in Alkalien und konz. Schwefelsäure.

4-[2.4.6-Trioxy-benzalamino]-phenylarsonsäure, N-[2.4.6-Trioxy-benzal]-arsanilsäure $C_{13}H_{12}O_6NAs = (HO)_3C_6H_2 \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot AsO(OH)_2$. Abspaltung von Arsensäure beim Erhitzen des Natriumsalzes mit Wasser: SCHMITZ, *B.* **47**, 369.

4-Acetamino-phenylarsonsäure, N-Acetyl-arsanilsäure $C_8H_{10}O_4NAs = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot AsO(OH)_2$ *(S. 880)*. *B.* Aus diazotiertem N-Acetyl-p-phenylendiamin durch Einw. von Natriumarsenit und Natronlauge (BART, *A.* **429**, 84; D. R. P. 250264; *C.* **1912** II, 882; *Frdl.* **10**, 1254; SCHMIDT, *A.* **421**, 173). — Gibt bei der Reduktion mit Jodwasserstoffsäure und Schwefeldioxyd in verd. Schwefelsäure 4-Acetamino-phenylarsenoxyd (BERTHEIM, *B.* **44**, 1073). Liefert beim Einleiten von Chlor in die Suspension in Eisessig oder beim Behandeln mit Hypochlorit in verd. Essigsäure und nachfolgenden Verseifen mit siedender Natronlauge 3-Chlor-4-amino-phenylarsonsäure (BER., *B.* **43**, 531). Gibt bei der Einw. von Phosphortrichlorid in Essigester 4-Acetamino-phenylarsendichlorid (BER., *B.* **44**, 1074). Beim Nitrieren in schwefelsaurer Lösung erhält man 3-Nitro-4-amino-phenylarsonsäure, 3.5-Dinitro-4-amino-phenylarsonsäure und eine Diazoverbindung (BENDA, *B.* **44**, 3451 Anm.; **45**, 53). — Natriumsalz, Arsacetin $NaC_8H_9O_4NAs + 4H_2O$. Verzögert die Wasserstoffperoxyd-Zersetzung durch Ferrihydroxyd (H. W. FISCHER, BRIEGER, *Ph. Ch.* **80**, 446). Arsacetin ist gegen Bacillus prodigiosus unwirksam (FRIEDBERGER, JOACHIMOGLU, *Bio. Z.* **79**, 139). Wirkung auf Trypanosoma brucei (Nagana-Erreger): TEICHMANN, *Bio. Z.* **81**, 290. Toxische Dosis für Meerschweinchen: LAUNOY, *C. r.* **151**, 899. Verhalten im Organismus des Menschen: LOCKEMANN, *Bio. Z.* **78**, 4; TH. FISCHER, HOPPE, *C.* **1910** I, 44. Über das physiologische und pharmakologische Verhalten von Arsacetin vgl. a. HEFFTER, KEESER in A. HEFFTER, Handbuch der experimentellen Pharmakologie, Bd. III, 1. Hälfte [Berlin 1927], S. 511. Prüfung auf Reinheit: Deutsches Arzneibuch, 6. Ausgabe [Berlin 1926], S. 440. Zur Bestimmung löst man Arsacetin in konz. Schwefelsäure, versetzt nacheinander mit überschüssigem Kaliumpermanganat, Oxalsäure und Kaliumjodid und titriert das abgeschiedene Jod (RUPP, *Ar.* **256**, 195; vgl. a. R., LEHMANN, *Apoth. Ztg.* **26** [1911], 203).

4-Chloracetamino-phenylarsonsäure, N-Chloracetyl-arsanilsäure $C_8H_9O_4NClAs = CH_2Cl \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot AsO(OH)_2$ *(S. 880)*. *B.* Man erhitzt Arsanilsäure mit Chloressigsäure auf dem Wasserbad (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **41**, 1810). — Tafeln (aus Wasser). F: ca. 285° (Zers.); leicht löslich in heißem Alkohol, löslich in siedendem Wasser und Eisessig, schwer löslich in Aceton (J., H.). — Wird von feuchter Luft langsam angegriffen (J., H.). — $KC_8H_8O_4NClAs + 2H_2O$. Verhalten beim Erhitzen mit Wasser: SCHMITZ, *B.* **47**, 369.

4-Jodacetamino-phenylarsonsäure, N-Jodacetyl-arsanilsäure $C_8H_9O_4NIAs = CH_2I \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot AsO(OH)_2$. *B.* Aus 4-Amino-phenylarsonsäure beim Behandeln mit Jodacetylchlorid und Natronlauge bei 0° oder beim Kochen mit Jodessigsäureanhydrid (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 268983; *C.* **1914** I, 588; *Frdl.* **11**, 1039). — Nädelchen. F: 196° (Zers.). Unlöslich in organischen Lösungsmitteln und in Säuren, leicht löslich in Alkalien.

4-[Methyl-acetyl-amino]-phenylarsonsäure, N-Methyl-N-acetyl-arsanilsäure $C_9H_{12}O_4NAs = CH_3 \cdot CO \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot AsO(OH)_2$. *B.* Aus diazotiertem N-Methyl-N-acetyl-p-phenylendiamin und Natriumarsenit (Höchster Farbw., D. R. P. 294731; *C.* **1916** II, 861; *Frdl.* **12**, 838). — Krystallpulver. F: ca. 195° (Zers.). Löslich in heißem Alkohol und Wasser. — Beim Erwärmen mit Salpeterschwefelsäure auf 30—40° entsteht 3.5-Dinitro-4-methylnitramino-phenylarsonsäure.

4-[β-Jod-propionylamino]-phenylarsonsäure, N-[β-Jod-propionyl]-arsanilsäure $C_9H_{11}O_4NIAs = CH_2I \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot AsO(OH)_2$. *B.* Aus Arsanilsäure und β-Jod-propionylchlorid in Natronlauge bei 0° (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 268983; *C.* **1914** I, 588; *Frdl.* **11**, 1039). — Zersetzt sich bei 224°. Unlöslich in den üblichen Lösungsmitteln; leicht löslich in Alkalien.

4-Benzamino-phenylarsonsäure, N-Benzoyl-arsanilsäure $C_{13}H_{12}O_4NAs = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot AsO(OH)_2$ *(S. 880)*. — $NaC_{13}H_{11}O_4NAs + 3H_2O$. Abspaltung von Arsensäure beim Erhitzen mit Wasser: SCHMITZ, *B.* **47**, 369.

Oxanilsäure-arsonsäure-(4), Arsanilsäure-N-oxalylsäure $C_8H_8O_6NAs = HO_2C \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot AsO(OH)_2$ *(S. 880)*. *B.* Beim Erhitzen von Arsanilsäure mit 3 Mol krystallisierter Oxalsäure auf 130—160° (BERTHEIM, *B.* **44**, 3094). — Mikroskopische Prismen mit 1 H_2O (aus 50%iger Essigsäure); wird bei 95° krystallwasserfrei; leicht löslich in heißem Wasser und Methanol, löslich in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Äther, Aceton und Benzol (B.). — Beim Behandeln mit Salpeterschwefelsäure bei 10—20°, nachfolgenden Versetzen mit Wasser und Erhitzen bis zum Sieden entsteht 3-Nitro-4-amino-phenylarsonsäure (B.; Höchster Farbw., D. R. P. 231969; *C.* **1911** I, 937; *Frdl.* **10**, 1240).

Oxalsäure-amid-[4-arsono-anilid], 4-Arsono-phenyloxamid $C_8H_9O_5N_2As = H_2N \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot AsO(OH)_2$. *B.* Durch Erhitzen von wasserfreiem arsanilsaurem Natrium mit Oxamidsäure-äthylester auf 140—150° (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **41**, 1597). — Nadeln (aus Ammoniak mit Eisessig gefällt). Schmilzt nicht bis 280°. Sehr schwer löslich in heißem Wasser und 50%igem Alkohol.

4-Carbäthoxyamino-phenylarsonsäure, 4-Arsono-phenylurethan $C_9H_{12}O_5NAs = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot AsO(OH)_2$. *B.* Aus 4-Amino-phenylarsonsäure und Chlorameisensäure-äthylester in Natronlauge unter Kühlung (Höchster Farbw., D. R. P. 232879; *C.* **1911** I, 1091; *Frdl.* **10**, 1241). — Nadeln. Zersetzt sich bei 330—340°. — Beim Behandeln mit Salpeterschwefelsäure unter Kühlung entsteht 3-Nitro-4-carbäthoxyamino-phenylarsonsäure.

4-Ureido-phenylarsonsäure, N-Carbaminyl-arsanilsäure, [4-Arsono-phenyl]-harnstoff $C_7H_9O_4N_2As = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot AsO(OH)_2$ *(S. 880)*. — $NaC_7H_8O_4N_2As + aq$. Abspaltung von Arsensäure beim Erhitzen mit Wasser: SCHMITZ, *B.* **47**, 369.

4-[ω-Allyl-thioureido]-phenylarsonsäure, N-Allyl-N'-[4-arsono-phenyl]-thioharnstoff $C_{10}H_{13}O_3N_2SAs = CH_2{:}CH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot AsO(OH)_2$. *B.* Aus Arsanilsäure und Allylsenföl in Methanol bei 30—35° (THOMS, D. R. P. 294632; *C.* **1916** II, 860; *Frdl.* **13**, 975). — Nadeln und Blättchen (durch Fällen der alkal. Lösung mit Schwefelsäure). F: 185° (Zers.). Schwer löslich in Methanol, sehr schwer in Alkohol und Wasser.

[N-Phenyl-glycin]-arsonsäure-(4), 4-Carboxymethylamino-phenylarsonsäure, N-Carboxymethyl-arsanilsäure, 4-Arsono-phenylglycin $C_8H_{10}O_5NAs = (HO)_2OAs \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ *(S. 881)*. *B.* Man erhitzt Ester des N-Phenyl-glycins mit Arsentrichlorid und Pyridin auf 108—110°, behandelt das Reaktionsprodukt mit Sodalösung und Wasserstoffperoxyd und verseift es dann (ÖCHSLIN, *A. ch.* [9] **1**, 251). — Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Salzsäure N-[4-Arsino-phenyl]-glycin (Höchster Farbw., D. R. P. 251571; *C.* **1912** II, 1415; *Frdl.* **11**, 1043). Gibt bei der Reduktion mit Schwefeldioxyd in konz. Salzsäure bei Gegenwart einer geringen Menge Jodwasserstoff bei —10° 4-Carboxymethylamino-phenylarsendichlorid (H. F., D. R. P. 251104; *C.* **1912** II, 1414; *Frdl.* **11**, 1071). Überführung in eine Arsen und Antimon enthaltende Verbindung: H. F., D. R. P. 270255; *C.* **1914** I, 829; *Frdl.* **11**, 1074.

4-Arsono-phenylglycinmethylester $C_9H_{12}O_5NAs = (HO)_2OAs \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 4-Arsono-phenylglycin mit methylalkoholischer Schwefelsäure (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **41**, 1590). — Mikroskopische Nadeln und Platten (aus Wasser oder Alkohol). Zersetzt sich bei ca. 285°. Sehr schwer löslich in Wasser, kaltem Alkohol und heißem Aceton, leicht in heißem Methanol.

4-Arsono-phenylglycinäthylester $C_{10}H_{14}O_5NAs = (HO)_2OAs \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **41**, 1591). — Nadeln (aus 50%igem Alkohol). F: 270° (Zers.). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, schwer in kaltem Alkohol.

4-Arsono-phenylglycinamid $C_8H_{11}O_4N_2As = (HO)_2OAs \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Kochen von Arsanilsäure mit Chloracetamid und Natronlauge (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **41**, 1589; vgl. a. Organic Syntheses, Coll. Vol. 1 [New York 1932], S. 475). Aus 4-Arsono-phenylglycinmethylester beim Behandeln mit konz. Ammoniak (J., H.). — Platten (aus Wasser). Färbt sich beim Erhitzen auf 280° dunkel, ohne zu schmelzen; leicht löslich in heißem Wasser, löslich in siedendem Eisessig, schwer löslich in heißem Methanol und Alkohol, unlöslich in kaltem Aceton und Chloroform; leicht löslich in konz. Salzsäure, sehr schwer in verd. Salzsäure (J., H.). — Ammoniumsalz. Plättchen (J., H.). — $NaC_8H_{10}O_4N_2As + 0{,}5 H_2O$. Platten. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser (J., H.). — Kaliumsalz. Plättchen (J., H.). — Silbersalz. Nadeln (J., H.). — Calciumsalz. Prismen (J., H.).

4-Arsono-phenylglycin-methylamid $C_9H_{13}O_4N_2As = (HO)_2OAs \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung. — Spieße (aus Wasser). Färbt sich bei 240° dunkel, zersetzt sich bei 285° (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **41**, 1592). Schwer löslich in Methanol.

4-Arsono-phenylglycin-dimethylamid $C_{10}H_{15}O_4N_2As = (HO)_2OAs \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Analog 4-Arsono-phenylglycinamid (s. o.). — Krystalle (aus 50%igem

Alkohol). Zersetzt sich bei 241—242° (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **41**, 1593). Sehr schwer löslich in organischen Lösungsmitteln. — $NaC_{10}H_{14}O_4N_2As + 4H_2O$. Platten. Leicht löslich in Wasser.

4-Arsono-phenylglycin-äthylamid $C_{10}H_{15}O_4N_2As = (HO)_2OAs \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_2H_5$. *B.* Analog 4-Arsono-phenylglycinamid (S. 470). — Plättchen (aus Wasser). Färbt sich bei 250° dunkel und zersetzt sich bei 278—280° (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **41**, 1592). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, löslich in warmem Methanol.

4-Arsono-phenylglycin-diäthylamid $C_{12}H_{19}O_4N_2As = (HO)_2OAs \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Analog 4-Arsono-phenylglycinamid (S. 470). — Nadeln (aus der Lösung in Natronlauge mit Essigsäure gefällt). F: 199—201° (Zers.) (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **41**, 1593). Löslich in siedendem Methanol und 50%igem Alkohol, schwer löslich in heißem Wasser.

4-Arsono-phenylglycin-propylamid $C_{11}H_{17}O_4N_2As = (HO)_2OAs \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Analog 4-Arsono-phenylglycinamid (S. 470). — Nadeln (aus 50%igem Alkohol). Schmilzt nicht bis 280° (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **41**, 1592). Schwer löslich in heißem Wasser, leicht in heißem 50%igem Alkohol.

4-Arsono-phenylglycin-anilid $C_{14}H_{15}O_4N_2As = (HO)_2OAs \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von arsanilsaurem Natrium mit Chloracetanilid und Natriumjodid in 50%igem Alkohol (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **41**, 1613). Beim Erwärmen von 4-Arsono-phenylglycinmethylester mit Anilin und Methanol auf dem Wasserbad (J., H.). — Nadeln (aus 50%igem Alkohol). Schmilzt nicht bis 285°. Schwer löslich in heißem Methanol, Alkohol und Eisessig, unlöslich in kalten organischen Lösungsmitteln; unlöslich in kalter verdünnter Salzsäure. — $NaC_{14}H_{14}O_4N_2As + 4H_2O$. Schuppen. Leicht löslich in Wasser.

4-Arsono-phenylglycin-[4-chlor-anilid] $C_{14}H_{14}O_4N_2ClAs = (HO)_2OAs \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4Cl$. *B.* Beim Kochen von Arsanilsäure mit Chloressigsäure-[4-chlor-anilid], Natriumjodid und alkoh. Natronlauge (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **41**, 1617). — Blättchen. Schmilzt nicht bis 280°. Unlöslich in heißem Wasser und 50%igem Alkohol.

4-Arsono-phenylglycin-[4-jod-anilid] $C_{14}H_{14}O_4N_2IAs = (HO)_2OAs \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4I$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung. — Nadeln. Schmilzt nicht bis 275° (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **41**, 1617). Unlöslich in heißem Wasser. — $NaC_{14}H_{13}O_4N_2IAs + 3{,}5H_2O$. Nadeln (aus 85%igem Alkohol).

4-Arsono-phenylglycin-[4-nitro-anilid] $C_{14}H_{14}O_6N_3As = (HO)_2OAs \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Analog 4-Arsono-phenylglycin-[4-chlor-anilid] (s. o.). — Blaßgelbe Nadeln. Schmilzt nicht bis 285° (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **41**, 1617). Unlöslich in heißem Wasser und 50%igem Alkohol.

4-Arsono-phenylglycin-diphenylamid $C_{20}H_{19}O_4N_2As = (HO)_2OAs \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot N(C_6H_5)_2$. *B.* Analog 4-Arsono-phenylglycin-[4-chlor-anilid] (s. o.). — Mikroskopische Blättchen mit 1 H_2O (durch Ausfällen der Lösung in sehr verd. Ammoniak mit Eisessig). Die wasserfreie Verbindung zersetzt sich bei 271—272° (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **41**, 1616). Sehr schwer löslich in heißem Wasser und 50%igem Alkohol.

4-Arsono-phenylglycin-o-toluidid $C_{15}H_{17}O_4N_2As = (HO)_2OAs \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Analog 4-Arsono-phenylglycin-[4-chlor-anilid] (s. o.). — Nadeln (aus 50%igem Alkohol). Schmilzt nicht bis 275° (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **41**, 1614). Löslich in heißem Eisessig und kaltem Methanol, schwer löslich in heißem Wasser und Aceton, unlöslich in Alkohol. — $NaC_{15}H_{16}O_4N_2As + 2{,}5H_2O$. Plättchen.

4-Arsono-phenylglycin-m-toluidid $C_{15}H_{17}O_4N_2As = (HO)_2OAs \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Analog 4-Arsono-phenylglycin-[4-chlor-anilid] (s. o.). — Platten (aus 85%igem Alkohol). Zersetzt sich bei ca. 285° (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **41**, 1615). Unlöslich in heißem Wasser und Aceton, löslich in heißem Methanol und Alkohol, leicht löslich in heißem Eisessig.

4-Arsono-phenylglycin-p-toluidid $C_{15}H_{17}O_4N_2As = (HO)_2OAs \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Analog 4-Arsono-phenylglycin-[4-chlor-anilid] (s. o.). — Nadeln (aus 50%igem Alkohol). Zersetzt sich nicht bis 280° (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **41**, 1615). Unlöslich in heißem Wasser, schwer löslich in heißem Methanol und Alkohol, leicht in heißem Eisessig. — $NaC_{15}H_{16}O_4N_2As + 3H_2O$. Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser.

4-Arsono-phenylglycin-benzylamid $C_{15}H_{17}O_4N_2As = (HO)_2OAs \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Analog 4-Arsono-phenylglycin-[4-chlor-anilid] (s. o.). — Mikroskopische Nadeln (aus 85%igem Alkohol). Zersetzt sich bei 282—284° (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **41**, 1594). Löslich in siedendem verdünntem Alkohol und siedendem Methanol, sehr schwer löslich in siedendem Wasser.

4-Arsono-phenylglycin-α-naphthylamid $C_{18}H_{17}O_4N_2As = (HO)_2OAs \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_7$. *B.* Analog 4-Arsono-phenylglycin-[4-chlor-anilid] (s. o.). — Mikroskopische

Nadeln (aus ammoniakalischer Lösung mit Essigsäure gefällt). Färbt sich beim Erhitzen dunkel, schmilzt nicht bis 280° (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **41**, 1615). Unlöslich in heißem Wasser und heißem 50%igem Alkohol.

4-Arsono-phenylglycin-β-naphthylamid $C_{18}H_{17}O_4N_2As$ = $(HO)_2OAs \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_7$. *B.* Analog 4-Arsono-phenylglycin-[4-chlor-anilid] (S. 471). — Mikroskopische Nadeln (aus ammoniakalischer Lösung mit Essigsäure gefällt). Zersetzt sich bei 285—286° (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **41**, 1616). Unlöslich in heißem Wasser und 50%igem Alkohol. — $NaC_{18}H_{16}O_4N_2As$ + ca. 4,5 H_2O. Nadeln (aus 50%igem Alkohol).

4-Arsono-phenylglycin-[2-oxy-anilid] $C_{14}H_{15}O_5N_2As$ = $(HO)_2OAs \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Beim Kochen von 2-Chloracetamino-phenol mit 2 Mol Arsanilsäure in Wasser (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **41**, 1622). — Blättchen (aus heißem Wasser). F: 190° (Zers.). Löslich in kaltem Alkohol und heißem Wasser. — Gibt mit diazotierter Sulfanilsäure in Alkali eine orangefarbene Lösung.

2-[4-Arsono-phenylglycylamino]-phenoxyessigsäureamid $C_{16}H_{18}O_6N_3As$ = $(HO)_2OAs \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Analog 4-Arsono-phenylglycin-[4-chlor-anilid] (S. 471). — Nadeln mit 1 H_2O (aus 50%igem Alkohol). Die wasserfreie Verbindung zersetzt sich bei ca. 280° (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **41**, 1632). Sehr schwer löslich in heißem Wasser, schwer in heißem 50%igem Alkohol.

3-[4-Arsono-phenylglycylamino]-phenoxyessigsäure $C_{16}H_{17}O_7N_2As$ = $(HO)_2OAs \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von Arsanilsäure mit 3-Chloracetamino-phenoxyessigsäure und Natronlauge (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **41**, 1633). — Krystallinische Masse mit ca. 1 H_2O (aus der Lösung in Natronlauge mit Salzsäure gefällt). Die wasserfreie Verbindung sintert bei 180—190° und zersetzt sich bei 250° bis 260°. Löslich in heißem Wasser und 50%igem Alkohol.

4-Arsono-phenylglycin-[4.6-dichlor-3-oxy-anilid] $C_{14}H_{13}O_5N_2Cl_2As$ = $(HO)_2OAs \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot OH$. *B.* Analog 4-Arsono-phenylglycin-[4-chlor-anilid] (S. 471). — Mikroskopische Nadeln (aus alkal. Lösung mit Essigsäure gefällt). Wird bei 220° dunkel, schmilzt und zersetzt sich bei ca. 280° (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **41**, 1625). Unlöslich in siedendem Wasser und 50%igem Alkohol.

4-Arsono-phenylglycin-[4-brom-3-oxy-anilid] $C_{14}H_{14}O_5N_2BrAs$ = $(HO)_2OAs \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3Br \cdot OH$. *B.* Analog 4-Arsono-phenylglycin-[4-chlor-anilid] (S. 471). — Blättchen (aus alkal. Lösung mit Essigsäure gefällt). Zersetzt sich bei 255° (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **41**, 1626). Sehr schwer löslich in heißem Wasser, 50%igem Alkohol und Methanol.

4-Arsono-phenylglycin-[4-oxy-anilid] $C_{14}H_{15}O_5N_2As$ = $(HO)_2OAs \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Beim Kochen von Arsanilsäure mit 4-Chloracetamino-phenol und Natronlauge (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **41**, 1623). — Schwach rötliche Plättchen (aus heißer alkalischer Lösung mit Essigsäure gefällt). F: 255—260° (Zers.). Unlöslich in heißem Wasser, 50%igem Alkohol, 50%iger Essigsäure und Methanol. — $NaC_{14}H_{14}O_5N_2As$ + 4,5 H_2O. Plättchen (aus Wasser).

4-Arsono-phenylglycin-p-anisidid $C_{15}H_{17}O_5N_2As$ = $(HO)_2OAs \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Analog 4-Arsono-phenylglycin-[4-chlor-anilid] (S. 471). — Plättchen (aus heißer alkalischer Lösung mit Essigsäure gefällt). Wird oberhalb 230° dunkel (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **41**, 1624). Unlöslich in heißem Wasser und heißem 50%igem Alkohol. Löslich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe.

4-[4-Arsono-phenylglycylamino]-phenoxyessigsäure $C_{16}H_{17}O_7N_2As$ = $(HO)_2OAs \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Analog 4-Arsono-phenylglycin-[4-oxy-anilid] (s. o.). — Mikroskopische Nadeln und Plättchen (aus heißer alkalischer Lösung mit Essigsäure gefällt). Wird oberhalb 250° dunkel und schmilzt nicht bis 285° (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **41**, 1633). Unlöslich in heißem Alkohol, Methanol und Wasser, löslich in heißem 50%igem Alkohol. — $Na_2C_{16}H_{15}O_7N_2As + 3H_2O$. Mikroskopische Blättchen.

4-[4-Arsono-phenylglycylamino]-phenoxyessigsäureamid $C_{16}H_{18}O_6N_3As$ = $(HO)_2OAs \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Analog 4-Arsono-phenylglycin-[4-chlor-anilid] (S. 471). — Nadeln (aus heißer alkalischer Lösung mit Essigsäure gefällt). Schmilzt nicht bis 280° (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **41**, 1634). Sehr schwer löslich in heißem Wasser oder 50%igem Alkohol. — $NaC_{16}H_{17}O_6N_3As + 5H_2O$. Mikroskopische Nadeln (aus Wasser).

4-[4-Arsono-phenylglycylamino]-phenoxyacetylharnstoff $C_{17}H_{19}O_7N_4As$ = $(HO)_2OAs \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Analog 4-Arsono-phenylglycin-[4-oxy-anilid] (s. o.). — Mikroskopische Nadeln mit 0,5 H_2O (aus der wäßr. Lösung des Natriumsalzes mit Essigsäure gefällt). Zersetzt sich bei ca. 290° (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **41**, 1634). Sehr schwer löslich in heißem Wasser und 50%igem Alkohol. — $NaC_{17}H_{18}O_7N_4As + 4H_2O$. Mikroskopische Nadeln (aus verd. Alkohol).

4-Arsono-phenylglycin-[3-oxy-4-methyl-anilid] $C_{15}H_{17}O_5N_2As = (HO)_2OAs\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot OH$. *B.* Analog 4-Arsono-phenylglycin-[4-oxy-anilid] (S. 472). — Prismen und Blättchen (aus heißer alkalischer Lösung mit Essigsäure gefällt). F: 258° (Zers.) (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **41**, 1623). Sehr schwer löslich in den üblichen Lösungsmitteln.

4-[4-Arsono-phenylglycylamino]-3-methyl-phenoxyessigsäure $C_{17}H_{19}O_7N_2As = (HO)_2OAs\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Analog 4-Arsono-phenylglycin-[4-oxy-anilid] (S. 472). — Mikroskopische Nadeln (aus der wäßr. Lösung des Natriumsalzes mit Essigsäure gefällt). Zersetzt sich bei 270° (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **41**, 1635). Löslich in heißem Wasser, leicht löslich in heißem Methanol und Alkohol. — $Na_2C_{17}H_{17}O_7N_2As + aq$. Nadeln (aus verd. Alkohol). Leicht löslich in Wasser.

4-Arsono-phenylglycin-[5-oxy-2-methyl-anilid] $C_{15}H_{17}O_5N_2As = (HO)_2OAs\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot OH$. *B.* Analog 4-Arsono-phenylglycin-[4-oxy-anilid] (S. 472). — Rötliche Plättchen und mikroskopische Prismen (durch Ausfällen der heißen alkalischen Lösung mit Essigsäure). Zersetzt sich bei 220—225° (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **41**, 1623). Sehr schwer löslich in heißem Wasser, Alkohol, Methanol und Eisessig. — Gibt in alkal. Lösung mit diazotierter Sulfanilsäure eine rote Verbindung.

4-Arsono-phenylglycin-[2-oxy-naphthyl-(1)-amid] $C_{18}H_{17}O_5N_2As = (HO)_2OAs\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_{10}H_6\cdot OH$. *B.* Analog 4-Arsono-phenylglycin-[4-chlor-anilid] (S. 471). — Mikroskopische Platten und Prismen mit 2 H_2O (aus ammoniakalischer Lösung mit Salzsäure gefällt). Die wasserfreie Verbindung zersetzt sich bei 189—191° (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **41**, 1624). Löslich in Methanol, heißem Alkohol und heißem Eisessig, unlöslich in Wasser.

4-Arsono-phenylglycin-[4-oxy-naphthyl-(1)-amid] $C_{18}H_{17}O_5N_2As = (HO)_2OAs\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_{10}H_6\cdot OH$. *B.* Analog 4-Arsono-phenylglycin-[4-chlor-anilid] (S. 471). — Mikroskopische Krystalle mit ca. 1,5 H_2O (aus heißer alkalischer Lösung mit Essigsäure gefällt). Wird bei 200° dunkel, zersetzt sich bei 240—242° (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **41**, 1625). Unlöslich in heißem Wasser, schwer löslich in heißem Alkohol, leicht in heißem Methanol. — $NaC_{18}H_{16}O_5N_2As + 5,5\,H_2O$. Platten (aus Wasser).

4-[4-Arsono-phenylglycylamino]-brenzcatechin $C_{14}H_{15}O_6N_2As = (HO)_2OAs\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(OH)_2$. *B.* Analog 4-Arsono-phenylglycin-[4-oxy-anilid] (S. 472). — Schwach rötliche Blättchen (aus alkal. Lösung mit Essigsäure gefällt). Wird bei 200° dunkel, zersetzt sich bei ca. 260—265° (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **41**, 1626). Löslich in heißem 50%igem Alkohol, schwer löslich in siedendem Wasser, sehr schwer in heißem Methanol und Alkohol. — Gibt mit Ferrichlorid in Wasser eine rotblaue Färbung. Die Lösung in Natronlauge färbt sich schnell orange.

4-[4-Arsono-phenylglycylamino]-acetophenon $C_{16}H_{17}O_5N_2As = (HO)_2OAs\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Analog 4-Arsono-phenylglycin-[4-chlor-anilid] (S. 471). — Haarförmige Krystalle (aus alkal. Lösung mit Essigsäure gefällt). Schmilzt nicht bis 280° (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **41**, 1637). Fast unlöslich in heißem Wasser, schwer löslich in heißem 50%igem Alkohol. Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe.

4-Arsono-phenylglycinureid $C_9H_{12}O_5N_3As = (HO)_2OAs\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Analog 4-Arsono-phenylglycin-[4-oxy-anilid] (S. 472). — Mikroskopische Nadeln (durch Ausfällen der ammoniakalischen Lösung mit Eisessig). Sintert und dunkelt bei 230°, schmilzt nicht bis 280° (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **41**, 1601). Schwer löslich in heißem Wasser und 50%igem Alkohol, fast unlöslich in Methanol. — $NaC_9H_{11}O_5N_3As + 2H_2O$. Plättchen (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser.

4-Arsono-phenylglycin-[ω-methyl-ureid] $C_{10}H_{14}O_5N_3As = (HO)_2OAs\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Analog 4-Arsono-phenylglycin-[4-oxy-anilid] (S. 472). — Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei 224—225° (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **41**, 1602). Schwer löslich in heißem Wasser und heißem 50%igem Alkohol, unlöslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln. — $NaC_{10}H_{13}O_5N_3As + 7\,H_2O$. Mikroskopische Plättchen (aus wenig Wasser).

4-Arsono-phenylglycin-[ω-äthyl-ureid] $C_{11}H_{16}O_5N_3As = (HO)_2OAs\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_2H_5$. *B.* Analog 4-Arsono-phenylglycin-[4-oxy-anilid] (S. 472). — Nadeln (aus der wäßr. Lösung des Natriumsalzes mit Essigsäure gefällt). Zersetzt sich bei 223—225° (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **41**, 1602). Löslich in 50%igem Alkohol, schwer löslich in heißem Wasser und Methanol. — $NaC_{11}H_{15}O_5N_3As + 4,5\,H_2O$. Nadeln (aus 85%igem Alkohol). Leicht löslich in Wasser.

4-Arsono-phenylglycin-[ω-phenyl-ureid] $C_{15}H_{16}O_5N_3As = (HO)_2OAs\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Analog 4-Arsono-phenylglycin-[4-chlor-anilid] (S. 471). —

Nadeln (aus 50%igem Alkohol). F: ca. 280° (Zers.) (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **41**, 1604). Fast unlöslich in siedendem Wasser und Methanol. — $NaC_{15}H_{15}O_5N_3As + 5H_2O$. Nadeln (aus 50%igem Alkohol).

4-Arsono-phenylglycin-[ω-benzyl-ureid] $C_{16}H_{18}O_5N_3As$ = $(HO)_2OAs\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Analog 4-Arsono-phenylglycin-[4-oxy-anilid] (S. 472). — Nadeln (aus 50%igem Alkohol). Zersetzt sich bei 225° (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **41**, 1603). Schwer löslich in heißem Wasser, unlöslich in Methanol.

4-Arsono-phenylglycin-[4-oxy-phenylureid] $C_{15}H_{16}O_6N_3As$ = $(HO)_2OAs\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Man kocht äquimolekulare Mengen von Arsanilsäure, N-[4-Acetoxy-phenyl]-N'-choracetyl-harnstoff und wäßrig-alkoholischer Natronlauge unter Zusatz von Natriumjodid und verseift das Reaktionsprodukt mit Natronlauge in der Kälte (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **41**, 1605). — Mikroskopische Nadeln mit 1,5 H_2O (aus der wäßr. Lösung des Natriumsalzes mit Essigsäure gefällt). Die wasserfreie Substanz wird oberhalb 200° dunkel, verkohlt bei 250° und schmilzt nicht bis 280°. — $NaC_{15}H_{15}O_6N_3As$ + ca. 4,5 H_2O. Plättchen (aus 50%igem Alkohol). Ziemlich leicht löslich in Wasser.

4-[4-Arsono-phenylglycylureido]-phenoxyessigsäureamid $C_{17}H_{19}O_7N_4As$ = $(HO)_2OAs\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Analog 4-Arsono-phenylglycin-[4-chlor-anilid] (S. 471). — Plättchen (aus der wäßr. Lösung des Natriumsalzes mit Essigsäure gefällt). Zersetzt sich bei 243—244° (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **41**, 1606). Fast unlöslich in heißem Wasser und heißem 50%igem Alkohol. — $NaC_{17}H_{18}O_7N_4As$. Schwach purpurfarbene Platten (aus 50%igem Alkohol). Leicht löslich in heißem Wasser.

3-[4-Arsono-phenylglycylureido]-benzamid $C_{16}H_{17}O_6N_4As$ = $(HO)_2OAs\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Analog 4-Arsono-phenylglycin-[4-chlor-anilid] (S. 471). — Mikroskopische Nadeln (aus 50%igem Alkohol). F: 213—214° (Zers.) (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **41**, 1606). Sehr schwer löslich in heißem Wasser, schwer in heißem 50%igem Alkohol.

4-[4-Arsono-phenylglycylureido]-benzamid $C_{16}H_{17}O_6N_4As$ = $(HO)_2OAs\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Analog 4-Arsono-phenylglycin-[4-chlor-anilid] (S. 471). — Mikroskopische Nadeln (aus ammoniakalischer Lösung mit Essigsäure gefällt). Wird oberhalb 230° dunkel und zersetzt sich bei 245° (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **41**, 1607).

3-[4-Arsono-phenylglycylureido]-phenylessigsäureamid $C_{17}H_{19}O_6N_4As$ = $(HO)_2OAs\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Analog 4-Arsono-phenylglycin-[4-chlor-anilid] (S. 471). — Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei 214—216° (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **41**, 1607). Löslich in 50%igem Alkohol.

4-[4-Arsono-phenylglycylureido]-phenylessigsäureamid $C_{17}H_{19}O_6N_4As$ = $(HO)_2OAs\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Analog 4-Arsono-phenylglycin-[4-chlor-anilid] (S. 471). — Nadeln mit 1 H_2O (aus der wäßr. Lösung des Natriumsalzes mit Essigsäure gefällt). Die wasserfreie Verbindung zersetzt sich bei 218—221° (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **41**, 1607). Sehr schwer löslich in heißem Wasser, löslich in siedendem 50%igem Alkohol. — $NaC_{17}H_{18}O_6N_4As + 2,5H_2O$. Plättchen (aus verd. Alkohol).

3-[4-Arsono-phenylglycylureido]-phenyloxamid $C_{17}H_{18}O_7N_5As$ = $(HO)_2OAs\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Analog 4-Arsono-phenylglycin-[4-chlor-anilid] (S. 471). — Mikrokrystallines Pulver (aus ammoniakalischer Lösung mit Essigsäure gefällt). Zersetzt sich bei 223—224° (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **41**, 1605). Unlöslich in siedendem Wasser, löslich in heißem 50%igem Alkohol.

4-Arsono-phenylglycin-[4-acetamino-phenylureid] $C_{17}H_{19}O_6N_4As$ = $(HO)_2OAs\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Analog 4-Arsono-phenylglycin-[4-chlor-anilid] (S. 471). — Haarfeine Nadeln (aus 50%igem Alkohol). Zersetzt sich bei 265—266° (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **41**, 1604). Unlöslich in heißem Wasser. — $NaC_{17}H_{18}O_6N_4As + 5H_2O$. Nadeln (aus verd. Sodalösung).

N-[4-Arsono-phenylglycyl]-anthranilsäure $C_{15}H_{15}O_6N_2As$ = $(HO)_2OAs\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifung des Äthylesters (s. u.) mit 10%iger Natronlauge bei Zimmertemperatur (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **41**, 1627). — Krystalle (aus der Lösung in Natriumacetat mit Salzsäure gefällt). Zersetzt sich bei 230—235°. Unlöslich in heißem Wasser, löslich in heißem Methanol, Alkohol und 50%igem Alkohol.

Äthylester $C_{17}H_{19}O_6N_2As$ = $(HO)_2OAs\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Analog 4-Arsono-phenylglycin-[4-chlor-anilid] (S. 471). — Nadeln (aus 50%igem Alkohol). Zersetzt sich nicht bis 280° (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **41**, 1627). Schwer löslich in kaltem Methanol, löslich in Alkohol.

Amid $C_{15}H_{16}O_5N_3As$ = $(HO)_2OAs\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Analog 4-Arsono-phenylglycin-[4-chlor-anilid] (S. 471). — Blaßgelbe Nadeln mit $1H_2O$ (aus verdünnter alkalischer Lösung mit Essigsäure gefällt). Schmilzt bei ca. 170° (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **41**, 1628). Schwer löslich in kaltem Wasser, Alkohol und 50%igem Alkohol, löslich in kaltem Methanol. — $NaC_{15}H_{15}O_5N_3As + 4,5H_2O$. Blaßgelbe Krystalle (aus verd. Alkohol). Leicht löslich in Wasser.

N-Methyl-N-[4-arsono-phenylglycyl]-anthranilsäure $C_{16}H_{17}O_6N_2As$ = $(HO)_2OAs\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Man kocht äquimolekulare Mengen von Arsanilsäure, N-Methyl-N-chloracetyl-anthranilsäureäthylester und wäßrig-alkoholischer Natronlauge unter Zusatz von Natriumjodid und verseift das Reaktionsprodukt mit verd. Natronlauge bei Zimmertemperatur (JACOBS, HEIDELBERBGER, *Am. Soc.* **41**, 1627). — Mikroskopische Nadeln oder Platten (aus 50%igem Alkohol). Zersetzt sich bei 230°. Sehr schwer löslich in heißem Wasser und Methanol, leichter in 50%igem Alkohol.

3-[4-Arsono-phenylglycylamino]-benzamid $C_{15}H_{16}O_5N_3As$ = $(HO)_2OAs\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Analog 4-Arsono-phenylglycin-[4-chlor-anilid] (S. 471). — Krystallwasserhaltige mikroskopische Spieße (aus 50%igem Alkohol). Beginnt oberhalb 200° sich zu zersetzen (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **41**, 1629). Unlöslich in siedendem Wasser.

3-[4-Arsono-phenylglycylamino]-benzoylharnstoff $C_{16}H_{17}O_6N_4As$ = $(HO)_2OAs\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Analog 4-Arsono-phenylglycin-[4-chlor-anilid] (S. 471). — Mikroskopische Nadeln (aus der wäßr. Lösung des Natriumsalzes mit Essigsäure gefällt). Zersetzt sich bei ca. 280° (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **41**, 1629). Unlöslich in heißem Wasser oder 50%igem Alkohol. — $NaC_{16}H_{16}O_6N_4As + 8H_2O$. Mikroskopische Nadeln (aus verd. Alkohol).

4-[4-Arsono-phenylglycylamino]-benzamid $C_{15}H_{16}O_5N_3As$ = $(HO)_2OAs\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Analog 4-Arsono-phenylglycin-[4-chlor-anilid] (S. 471). — Mikroskopische Nadeln (aus der wäßr. Lösung des Natriumsalzes mit Essigsäure gefällt). Schmilzt nicht bis 280° (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **41**, 1630). — $NaC_{15}H_{15}O_5N_3As + 4,5H_2O$. Mikroskopische Nadeln (aus Wasser). Leicht löslich in heißem Wasser.

3-[4-Arsono-phenylglycylamino]-phenylessigsäureamid $C_{16}H_{18}O_5N_3As$ = $(HO)_2OAs\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Analog 4-Arsono-phenylglycin-[4-chlor-anilid] (S. 471). — Mikroskopische Nadeln (aus ammoniakalischer Lösung mit Essigsäure gefällt). Wird bei 220° dunkel und zersetzt sich bei 275—280° (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **41**, 1630). Löslich in siedendem Wasser und 50%igem Alkohol.

4-[4-Arsono-phenylglycylamino]-phenylessigsäure $C_{16}H_{17}O_6N_2As$ = $(HO)_2OAs\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Analog 4-Arsono-phenylglycin-[4-oxy-anilid] (S. 472). — Hellgelbe mikroskopische Krystalle (aus 85%igem Alkohol). Schmilzt bei ca. 280° (Zers.) (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **41**, 1631). Löslich in Methanol, schwer löslich in heißem Eisessig.

4-[4-Arsono-phenylglycylamino]-phenylessigsäureamid $C_{16}H_{18}O_5N_3As$ = $(HO)_2OAs\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Analog 4-Arsono-phenylglycin-[4-chlor-anilid] (S. 471). — Mikroskopische Krystalle (durch Ausfällen der ammoniakalischen Lösung mit Essigsäure). Schmilzt nicht bis 280° (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **41**, 1631). Schwer löslich in heißem Wasser und 50%igem Alkohol. — Ist gegen Alkalien sehr empfindlich. — $NaC_{16}H_{17}O_5N_3As + 2,5H_2O$. Plättchen. Leicht löslich in Wasser.

4-[4-Arsono-phenylglycylamino]-phenylessigsäureureid $C_{17}H_{19}O_6N_4As$ = $(HO)_2OAs\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Analog 4-Arsono-phenylglycin-[4-chlor-anilid] (S. 471). — Haarförmige Krystalle (aus heißer alkalischer Lösung mit Essigsäure gefällt). Schmilzt nicht bis 280° (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **41**, 1632). Fast unlöslich in heißem Wasser und 50%igem Alkohol. — $NaC_{17}H_{18}O_6N_4As + 3H_2O$. Mikroskopische Platten (aus verd. Alkohol).

3-[4-Arsono-phenylglycylaminomethyl]-benzamid $C_{16}H_{18}O_5N_3As$ = $(HO)_2OAs\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Analog 4-Arsono-phenylglycin-[4-chlor-anilid] (S. 471). — Nadeln (aus alkal. Lösung mit Essigsäure gefällt). Zersetzt sich bei 237° bis 239° (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **41**, 1594). Schwer löslich in heißem Wasser und heißem Eisessig, unlöslich in heißem Alkohol. — $NaC_{16}H_{17}O_5N_3As + 5H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser.

3-[4-Arsono-phenylglycylaminomethyl]-benzoylharnstoff $C_{17}H_{19}O_6N_4As$ = $(HO)_2OAs\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Analog 4-Arsono-phenylglycin-[4-oxy-anilid] (S. 472). — Nadeln (aus der ammoniakalischen Lösung mit Essigsäure gefällt). Zersetzt sich bei 239—240° (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **41**, 1595). Unlöslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln.

5-[4-Arsono-phenylglycylamino]-salicylsäureamid $C_{15}H_{16}O_6N_3As = (HO)_2OAs \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Analog 4-Arsono-phenylglycin-[4-chlor-anilid] (S. 471). — Schuppen mit 1 H_2O (aus alkal. Lösung mit Essigsäure gefällt); sintert bei 190°, zersetzt sich bei weiterem Erhitzen bis auf 255° (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **41**, 1630). Sehr schwer löslich in heißem Wasser und 50%igem Alkohol. Die Lösungen geben mit Ferrichlorid eine bräunlich purpurne Färbung.

3-[4-Arsono-phenylglycylamino]-benzolsulfamid $C_{14}H_{16}O_6N_3SAs = (HO)_2OAs \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH_2$. *B.* Analog 4-Arsono-phenylglycin-[4-chlor-anilid] (S. 471). — Mikroskopische Nadeln (aus heißer ammoniakalischer Lösung mit Essigsäure gefällt). Zersetzt sich bei 265° (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **41**, 1636). Sehr schwer löslich in heißem Wasser und 50%igem Alkohol.

4-[4-Arsono-phenylglycylamino]-benzolsulfonsäure $C_{14}H_{15}O_7N_2SAs = (HO)_2OAs \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$. *B.* Analog 4-Arsono-phenylglycin-[4-oxy-anilid] (S. 472). — Nadeln mit 2 H_2O (aus Wasser). Die wasserfreie Verbindung zersetzt sich bei 245—246° (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **41**, 1636). Löslich in kaltem Wasser, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Aceton; schwer löslich in 10%iger Salzsäure.

4-[4-Arsono-phenylglycylamino]-benzolsulfamid $C_{14}H_{16}O_6N_3SAs = (HO)_2OAs \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH_2$. *B.* Analog 4-Arsono-phenylglycin-[4-chlor-anilid] (S. 471). — Mikroskopische Blättchen und Nadeln (aus ammoniakalischer Lösung mit Essigsäure gefällt). Schmilzt nicht bis 280° (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **41**, 1637). Unlöslich in heißem Wasser und 50%igem Alkohol.

5-[4-Arsono-phenylglycylamino]-phenol-sulfonsäure-(2) $C_{14}H_{15}O_8N_2SAs = (HO)_2OAs \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(OH)(SO_3H)$. *B.* Analog 4-Arsono-phenylglycin-[4-oxy-anilid] (S. 472). — Mikroskopische Blättchen mit 1,5 H_2O (aus Wasser). Die wasserfreie Substanz färbt sich oberhalb 200° unter Sintern dunkel und schmilzt nicht bis 275° (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **41**, 1637). Schwer löslich in heißem Alkohol, Methanol und Eisessig. In Wasser leichter löslich als in verd. Salzsäure.

3-[4-Arsono-phenylglycylamino]-phenyloxamid $C_{16}H_{17}O_6N_4As = (HO)_2OAs \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Analog 4-Arsono-phenylglycin-[4-chlor-anilid] (S. 471). — Schwach purpurfarbenes Krystallpulver (aus heißer ammoniakalischer Lösung mit Essigsäure gefällt). Zersetzt sich beim Erhitzen teilweise, schmilzt aber nicht bis 280° (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **41**, 1621). Unlöslich in heißem Wasser, sehr schwer in siedendem 50%igem Alkohol.

N-[4-Arsono-phenylglycyl]-p-phenylendiamin $C_{14}H_{16}O_4N_3As = (HO)_2OAs \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$. *B.* Durch Reduktion von 4-Arsono-phenylglycin-[4-nitro-anilid] mit Ferrohydroxyd und Natronlauge bei Zimmertemperatur (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **41**, 1618). Beim Kochen von 4-Arsono-phenylglycin-[4-acetamino-anilid] mit alkoh. Salzsäure (J., H.). — Mikroskopische Nadeln und Plättchen. Zersetzt sich bei 253° bis 254°. Unlöslich in siedendem Wasser und 50%igem Alkohol; löslich in verd. Salzsäure. — Die diazotierte Verbindung gibt mit Naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.6) einen roten Farbstoff.

4-Arsono-phenylglycin-[4-acetamino-anilid] $C_{16}H_{18}O_5N_3As = (HO)_2OAs \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Analog 4-Arsono-phenylglycin-[4-chlor-anilid] (S. 471). — Mikroskopische Nadeln (durch Ausfällen heißer verdünnter alkalischer Lösungen mit Essigsäure). Schmilzt nicht bis 285° (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **41**, 1619). Unlöslich in heißem Wasser und 50%igem Alkohol. — $NaC_{16}H_{17}O_5N_3As + aq$. Plättchen (aus Wasser).

4-[4-Arsono-phenylglycylamino]-phenyloxamid $C_{16}H_{17}O_6N_4As = (HO)_2OAs \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Analog 4-Arsono-phenylglycin-[4-chlor-anilid] (S. 471). — Mikroskopische Nadeln (aus ammoniakalischer Lösung mit Essigsäure gefällt). Schmilzt nicht bis 280° (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **41**, 1621). Unlöslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln.

4-[4-Arsono-phenylglycylamino]-phenylharnstoff $C_{15}H_{17}O_5N_4As = (HO)_2OAs \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Analog 4-Arsono-phenylglycin-[4-chlor-anilid] (S. 471). — Hellbraunes Krystallpulver mit 1,5 H_2O (aus der wäßr. Lösung des Natriumsalzes mit Essigsäure gefällt). Die wasserfreie Verbindung zersetzt sich bei 230° (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **41**, 1620). Sehr schwer löslich in heißem Wasser, 50%igem Alkohol und Methanol. — $NaC_{15}H_{16}O_5N_4As + 4H_2O$. Mikroskopische Nadeln (aus verd. Alkohol).

5-[4-Arsono-phenylglycylamino]-2-methyl-phenylharnstoff $C_{16}H_{19}O_5N_4As = (HO)_2OAs \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Analog 4-Arsono-phenylglycin-[4-chlor-anilid] (S. 471). — Krystallpulver mit 0,5 H_2O (aus alkal. Lösung mit Essigsäure gefällt). Die wasserfreie Verbindung zersetzt sich bei 257—258° (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **41**, 1620). Unlöslich in den üblichen Lösungsmitteln. — $NaC_{16}H_{18}O_5N_4As + 3,5H_2O$. Krystallpulver (aus heißem Wasser). Leicht löslich in Wasser.

4-Arsono-phenylglycin-[4-acetamino-benzylamid] $C_{17}H_{20}O_5N_3As = (HO)_2OAs\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Analog 4-Arsono-phenylglycin-[4-oxy-anilid] (S. 472). — Platten (aus 50%igem Alkohol). Färbt sich beim Erhitzen dunkel unter Sintern, schmilzt aber nicht bis 200° (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **41**, 1595). Fast unlöslich in den üblichen Lösungsmitteln. — $NaC_{17}H_{19}O_5N_3As + 4{,}5H_2O$. Mikroskopische Nadeln. Leicht löslich in Wasser.

4-Arsono-phenylglycin-[4-ureido-benzylamid] $C_{16}H_{19}O_5N_4As = (HO)_2OAs\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Analog 4-Arsono-phenylglycin-[4-oxy-anilid] (S. 472). — Krystalle (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **41**, 1595).

4-Arsono-phenylglycin-[4-acetamino-3-methyl-benzylamid] $C_{18}H_{22}O_5N_3As = (HO)_2OAs\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Analog 4-Arsono-phenylglycin-[4-oxy-anilid] (S. 472). — Nadeln (aus 50%igem Alkohol). Zersetzt sich bei 278° (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **41**, 1596). Löslich in heißem Wasser und heißem 50%igem Alkohol. — $NaC_{18}H_{21}O_5N_3As + 6H_2O$. Mikroskopische Nadeln (aus 85%igem Alkohol). Beim Erhitzen im Vakuum auf 100° über konz. Schwefelsäure werden 4,5 Mol H_2O abgegeben.

N-Methyl-N-[4-arsono-phenyl]-glycin $C_9H_{12}O_5NAs = (HO)_2OAs\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Man verseift einen der nachfolgenden Ester durch Erwärmen mit Natronlauge auf 60° (ÖCHSLIN, *A. ch.* [9] **1**, 248). — Blättchen. Zersetzt sich bei 180°, ohne zu schmelzen. Schwer löslich in kaltem Wasser; löslich in Alkalien und starker Salzsäure. — Wird beim Erwärmen mit $Na_2S_2O_4$ und Natronlauge auf 50—55° zu 4.4′-Bis-[methyl-carboxymethyl-amino]-arsenobenzol reduziert.

Äthylester $C_{11}H_{16}O_5NAs = (HO)_2OAs\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Man erwärmt Methylanilinoessigsäureäthylester mit Arsentrichlorid und Pyridin auf 108° und behandelt das Reaktionsprodukt mit Sodalösung und Wasserstoffperoxyd (ÖCHSLIN, *A. ch.* [9] **1**, 248). — F: 169°.

Propylester $C_{12}H_{18}O_5NAs = (HO)_2OAs\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot C_2H_5$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung. — F: 154° (ÖCHSLIN, *A. ch.* [9] **1**, 248).

Isoamylester $C_{14}H_{22}O_5NAs = (HO)_2OAs\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_5H_{11}$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung. — Nadeln (aus Wasser oder verd. Alkohol). F: 118° (ÖCHSLIN, *A. ch.* [9] **1**, 246).

N-Äthyl-N-[4-arsono-phenyl]-glycin $C_{10}H_{14}O_5NAs = (HO)_2OAs\cdot C_6H_4\cdot N(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Analog N-Methyl-N-[4-arsono-phenyl]-glycin (s. o.). — Zersetzt sich bei 178° (ÖCHSLIN, *A. ch.* [9] **1**, 249).

N-Isoamyl-N-[4-arsono-phenyl]-glycin $C_{13}H_{20}O_5NAs = (HO)_2OAs\cdot C_6H_4\cdot N(C_5H_{11})\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Analog N-Methyl-N-[4-arsono-phenyl]-glycin (s. o.). — Zersetzt sich bei 180° (ÖCHSLIN, *A. ch.* [9] **1**, 249). Ist in Wasser schwerer löslich als das N-Methyl- bezw. N-Äthyl-Derivat.

N-Phenoxyacetyl-arsanilsäure $C_{14}H_{14}O_5NAs = C_6H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot AsO(OH)_2$. *B.* Aus Arsanilsäure und Phenoxyacetylchlorid in 20%iger Natriumacetat-Lösung (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **41**, 1838). In geringerer Ausbeute aus N-Chloracetyl-arsanilsäure und Phenol in siedender Natronlauge (J., H.). — Mikroskopische Krystalle (aus 50%igem Alkohol). Wird bei 250° dunkel, zersetzt sich nicht bis 280°. Löslich in siedendem Methanol und Eisessig, sehr schwer löslich in siedendem Wasser.

N-[2-Carbaminyl-phenoxyacetyl]-arsanilsäure $C_{15}H_{15}O_6N_2As = H_2N\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot AsO(OH)_2$. *B.* Aus N-Chloracetyl-arsanilsäure und Salicylamid in Natronlauge (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **41**, 1840). — Nadeln (aus der wäßr. Lösung des Natriumsalzes mit Essigsäure gefällt). Zersetzt sich nicht bis 280°. Ziemlich leicht löslich in siedendem 50%igem Alkohol und Eisessig, schwerer in anderen Lösungsmitteln. — $NaC_{15}H_{14}O_6N_2As$. Nadeln mit ca. 5,5 H_2O (aus 85%igem Alkohol).

N-[4-Carbaminyl-phenoxyacetyl]-arsanilsäure $C_{15}H_{15}O_6N_2As = H_2N\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot AsO(OH)_2$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung. — Nadeln (aus der wäßr. Lösung des Natriumsalzes mit Essigsäure gefällt). Schmilzt nicht bis 280° (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **41**, 1840). Unlöslich in den üblichen Lösungsmitteln. — $NaC_{15}H_{14}O_6N_2As$. Nadeln mit ca. 7,5 H_2O (aus Wasser).

N-[4-Oxalamino-phenoxyacetyl]-arsanilsäure $C_{16}H_{15}O_8N_2As = HO_2C\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot AsO(OH)_2$. *B.* Aus N-[4-Oxy-phenyl]-oxamidsäure und N-Chloracetyl-arsanilsäure in Natronlauge (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **41**, 1839). — Krystalle mit 1 H_2O (aus Wasser). Färbt sich beim Erhitzen dunkel, schmilzt aber nicht bis 280°. Ziemlich leicht löslich in siedendem Wasser und 50%igem Alkohol.

N-[4-Ureido-phenoxyacetyl]-arsanilsäure $C_{15}H_{16}O_6N_3As = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot AsO(OH)_2$. *B.* Aus N-Chloracetyl-arsanilsäure und 4-Oxy-phenylharnstoff in siedender Natronlauge (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **41**, 1839). — Mikroskopische Nadeln (aus der wäßr. Lösung des Natriumsalzes mit Essigsäure gefällt). Zersetzt sich bei ca. 280—283°. Unlöslich in siedendem Wasser und 50%igem Alkohol. — $NaC_{15}H_{15}O_6N_3As$ + ca. $3H_2O$. Nadeln (aus verd. Alkohol).

α-[4-Arsono-anilino]-propionsäureamid $C_9H_{13}O_4N_2As = (HO)_2OAs\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Kochen von Arsanilsäure mit α-Brom-propionsäureamid und Natronlauge (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **41**, 1597). — Platten (aus Wasser). Wird bei 255° dunkel und zersetzt sich bei 262—263,5°. Löslich in heißem 50%igem Alkohol. — $NaC_9H_{12}O_4N_2As$ + ca. $2,5H_2O$. Mikroskopische Nadeln (aus Alkohol).

α-[4-Arsono-anilino]-propionsäureureid $C_{10}H_{14}O_5N_3As = (HO)_2OAs\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Kochen von Arsanilsäure mit [α-Brom-propionyl]-harnstoff und Natronlauge (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **41**, 1603). — Nadeln (aus 50%igem Alkohol). Zersetzt sich bei 225—226°. Schwer löslich in Wasser und Methanol.

α-[4-Arsono-anilino]-phenylessigsäure $C_{14}H_{14}O_5NAs = (HO)_2OAs\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von α-[4-Arsono-anilino]-phenylacetamid mit 10%iger Natronlauge (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **41**, 1822). — Tafeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei 202—203°. Schwer löslich in kaltem Wasser, Alkohol und Eisessig, leichter in Methanol.

α-[4-Arsono-anilino]-phenylacetamid $C_{14}H_{15}O_4N_2As = (HO)_2OAs\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Kochen von Arsanilsäure mit Phenylchloracetamid, Natriumjodid und alkoh. Natronlauge (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **41**, 1823). — Nadeln (aus der wäßr. Lösung des Natriumsalzes mit Essigsäure gefällt). Schmilzt nicht bis 280°. Schwer löslich in siedendem Wasser und 50%igem Alkohol. — $NaC_{14}H_{14}O_4N_2As$. Tafeln mit 3,5 bis 5 H_2O (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser und siedendem Alkohol.

α-[4-Arsono-anilino]-phenylessigsäure-[3-oxy-anilid] $C_{20}H_{19}O_5N_2As = (HO)_2OAs\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung. — Purpurfarbene Tafeln mit 1,5 H_2O (aus 50%igem Alkohol). Schäumt bei 155—160° auf; sintert wasserfrei bei 155—160°, schmilzt unter Gasentwicklung bei ca. 200—210° (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **41**, 1824). Löslich in Methanol und Alkohol, unlöslich in heißem Aceton.

α-[4-Arsono-anilino]-phenylessigsäure-ureid $C_{15}H_{16}O_5N_3As = (HO)_2OAs\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Analog α-[4-Arsono-anilino]-phenylacetamid (s. o.). — Mikroskopische Nadeln mit 1 H_2O (aus der wäßr. Lösung des Natriumsalzes mit Essigsäure gefällt). Zersetzt sich wasserfrei bei 195—197° (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **41**, 1823). Löslich in siedendem Wasser und 50%igem Alkohol.

3-[α-(4-Arsono-anilino)-phenylacetylamino]-benzamid $C_{21}H_{20}O_5N_3As = (HO)_2OAs\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Analog α-[4-Arsono-anilino]-phenylacetamid (s. o.). — Mikroskopische Krystalle (aus ammoniakalischer Lösung mit Essigsäure gefällt). Dunkelt und sintert oberhalb 250°; F: 261—262° (Zers.) (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **41**, 1825). Unlöslich in siedendem Wasser und 50%igem Alkohol.

4-[α-(4-Arsono-anilino)-phenylacetylamino]-phenylacetamid $C_{22}H_{22}O_5N_3As = (HO)_2OAs\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Analog α-[4-Arsono-anilino]-phenylacetamid (s. o.). — Tafeln und Nadeln mit 0,5 H_2O (aus 50%igem Alkohol). Die wasserfreie Verbindung wird beim Erhitzen gelb, sintert und schmilzt dann bei 222—223° (Zers.) (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **41**, 1825). Schwer löslich in siedendem Wasser, etwas leichter in siedendem 50%igem Alkohol.

4-[α-(4-Arsono-anilino)-phenylacetylamino]-phenylharnstoff $C_{21}H_{21}O_5N_4As = (HO)_2OAs\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Analog α-[4-Arsono-anilino]-phenylacetamid (s. o.). — Amorphe Masse (aus der wäßr. Lösung des Natriumsalzes mit Essigsäure gefällt). Zersetzt sich bei ca. 255° (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **41**, 1824). Löslich in siedendem 50%igem Alkohol, sehr schwer löslich in siedendem Wasser.

N-[4-Carboxy-benzyl]-arsanilsäure $C_{14}H_{14}O_5NAs = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot AsO(OH)_2$. *B.* Man erwärmt 4-Chlormethyl-benzoesäure mit Arsanilsäure und Natronlauge (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **41**, 1830). — Mikroskopische Nadeln (aus der wäßr. Lösung des Natriumsalzes mit Essigsäure gefällt). Schmilzt nicht bis 280°. Schwer löslich in heißem 50%igem Alkohol und Eisessig, unlöslich in anderen organischen Lösungsmitteln. — $Na_2C_{14}H_{12}O_5NAs$. Nadeln mit 0,5 H_2O (aus verd. Alkohol).

N-[4-Carbaminyl-benzyl]-arsanilsäure $C_{14}H_{15}O_4N_2As = H_2N\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot AsO(OH)_2$. *B.* Beim Kochen von Arsanilsäure mit 4-Chlormethyl-benzamid und alkoh. Natronlauge (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **41**, 1830). — Mikroskopische Nadeln (aus der

wäßr. Lösung des Natriumsalzes mit Essigsäure gefällt). Schmilzt nicht bis 280°. Unlöslich in siedendem Wasser, 50%igem Alkohol und Methanol. — $NaC_{14}H_{14}O_4N_2As + 2,5 H_2O$. Tafeln (aus 50%igem Alkohol). Leicht löslich in Wasser.

N-[4-Amino-benzyl]-arsanilsäure $C_{13}H_{15}O_3N_2As = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot AsO(OH)_2$. *B.* Durch Reduktion von N-[4-Nitro-benzyl]-arsanilsäure mit Ferrosulfat in verd. Natronlauge bei Zimmertemperatur (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **41**, 1828). — Mikroskopische Blättchen (aus ammoniakalischer Lösung mit Essigsäure gefällt). Zersetzt sich bei 202°. Unlöslich in heißem Wasser und 50%igem Alkohol. Löslich in Alkalien und Säuren. — Wird durch siedendes verdünntes Ammoniak in eine amorphe, in Ammoniak unlösliche Verbindung verwandelt. Die diazotierte Verbindung gibt mit Naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.6) eine rote Verbindung.

N-[3-Amino-4-oxy-benzyl]-arsanilsäure $C_{13}H_{15}O_4N_2As = H_2N \cdot C_6H_3(OH) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot AsO(OH)_2$. *B.* Man reduziert N-[3-Nitro-4-oxy-benzyl]-arsanilsäure mit Ferrohydroxyd in alkal. Lösung bei Zimmertemperatur (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **41**, 1829). — Mikroskopische Tafeln mit $^1/_2 H_2O$. Die wasserfreie Verbindung wird bei 285° dunkel, ohne zu schmelzen. Schwer löslich in siedendem Wasser und 50%igem Alkohol. — Die alkal. Lösung wird beim Aufbewahren dunkel. — Die wäßr. Suspension gibt mit Ferrichlorid eine tiefbraune Färbung.

N-[5-Acetamino-2-oxy-phenacyl]-arsanilsäure $C_{16}H_{17}O_6N_2As = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot AsO(OH)_2$. *B.* Aus ω-Brom-5-acetamino-2-oxy-acetophenon, Arsanilsäure und alkoh. Natronlauge auf dem Wasserbad (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **41**, 1833). — Dunkelgelbe mikroskopische Tafeln (aus verd. Salzsäure). Zersetzt sich bei 228°. Unlöslich in heißem Wasser und 50%igem Alkohol. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rotbraun.

N-Glycyl-arsanilsäure $C_8H_{11}O_4N_2As = H_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot AsO(OH)_2$. *B.* Aus N-Chloracetyl-arsanilsäure und konzentriertem wäßrigem Ammoniak bei 30° (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **41**, 1810). — Tafeln (aus der Lösung in Natronlauge mit Kohlendioxyd gefällt). Schmilzt nicht bis 295°. Sehr schwer löslich in siedendem Wasser oder 50%igem Alkohol; löslich in überschüssigem Ammoniak.

N-Methylglycyl-arsanilsäure $C_9H_{13}O_4N_2As = CH_3 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot AsO(OH)_2$. *B.* Aus N-Chloracetyl-arsanilsäure und wäßr. Methylamin-Lösung bei Zimmertemperatur (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **41**, 1811). — Nadeln mit ca. 2 H_2O (aus Wasser). Wird bei 250° braun, schmilzt nicht bis 275°. Unlöslich in heißem Alkohol, schwer löslich in siedendem Wasser. — Verhalten gegen Salzsäure + Natriumnitrit: J., H.

N-Phenylglycyl-arsanilsäure $C_{14}H_{15}O_4N_2As = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot AsO(OH)_2$. *B.* Beim Kochen von N-Chloracetyl-arsanilsäure mit Anilin in alkoh. Natronlauge (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **41**, 1812). — Nadeln (aus 50%igem Alkohol). Schmilzt nicht bis 280°. Unlöslich in siedendem Wasser. — Verhalten gegen Essigsäure + Natriumnitrit: J., H.

N-[3-Oxy-phenylglycyl]-arsanilsäure $C_{14}H_{15}O_5N_2As = HO \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot AsO(OH)_2$. *B.* Beim Kochen von 3-Amino-phenol mit N-Chloracetyl-arsanilsäure und Natronlauge (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **41**, 1815). — Rötliche mikroskopische Prismen mit 3,5 H_2O (aus alkal. Lösung mit Essigsäure gefällt). Schmilzt bei 80°, wird dann wieder fest, färbt sich purpurfarben bei 180°, sintert dann und verkohlt. Leicht löslich in Alkohol, Methanol, Aceton und siedendem Wasser, schwerer in Eisessig. — $C_{14}H_{15}O_5N_2As + HCl$. Rötliche mikroskopische Krystalle (aus 10%iger Salzsäure). Wird oberhalb 140° schwarz, schmilzt nicht bis 280°.

N-[4-Oxy-phenylglycyl]-arsanilsäure $C_{14}H_{15}O_5N_2As = HO \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot AsO(OH)_2$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung. — Mikroskopische Krystalle mit ca. 1 H_2O (aus der wäßr. Lösung des Natriumsalzes mit Essigsäure gefällt). Die wasserfreie Verbindung färbt sich bei 200° schwarz und sintert; schmilzt nicht bis 280° (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **41**, 1815). Fast unlöslich in siedendem Wasser und 50%igem Alkohol. — $NaC_{14}H_{14}O_5N_2As + 1 H_2O$. Mikroskopische Nadeln (aus Wasser). Schwer löslich in Wasser bei 0°, leicht in heißem Wasser. Die wäßr. Lösung gibt mit Ferrichlorid eine schwach lila Färbung.

N-[4-Carboxymethoxy-phenylglycyl]-arsanilsäure $C_{16}H_{17}O_7N_2As = HO_2C \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot AsO(OH)_2$. *B.* Analog N-[3-Oxy-phenylglycyl]-arsanilsäure (s. o.). — Bräunliche Platten mit 1,5 H_2O (aus 50%iger Essigsäure). Die wasserfreie Verbindung wird bei 180° dunkel und zersetzt sich bei 275° (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **41**, 1818). Unlöslich in siedendem Wasser und 50%igem Alkohol.

Amid $C_{16}H_{18}O_6N_3As = H_2N\cdot CO\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot AsO(OH)_2$. *B.* Analog N-[3-Oxy-phenylglycyl]-arsanilsäure (S. 479). — Nadeln (aus der wäßr. Lösung des Natriumsalzes mit Essigsäure gefällt). Schmilzt nicht bis 265° (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **41**, 1819). Unlöslich in siedendem Wasser und 50%igem Alkohol. — $NaC_{16}H_{17}O_6N_3As + 4H_2O$. Blaßgraue Nadeln (aus verd. Alkohol).

Ureid $C_{17}H_{19}O_7N_4As = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot AsO(OH)_2$. *B.* Analog N-[3-Oxy-phenylglycyl]-arsanilsäure (S. 479). — Tafeln (aus der wäßr. Lösung des Natriumsalzes mit Essigsäure gefällt). Zersetzt sich bei 257—258° (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **41**, 1819). Unlöslich in siedendem Wasser und 50%igem Alkohol. — $NaC_{17}H_{18}O_7N_4As + 4H_2O$. Blättchen (aus verd. Alkohol).

N-[4-Acetyl-phenylglycyl]-arsanilsäure $C_{16}H_{17}O_5N_2As = CH_3\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot AsO(OH)_2$. *B.* Analog N-[3-Oxy-phenylglycyl]-arsanilsäure (S. 479). — Gelbliche mikroskopische Nadeln (aus der wäßr. Lösung des Natriumsalzes mit Essigsäure gefällt). Zersetzt sich teilweise beim Erhitzen, schmilzt nicht bis 290° (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **41**, 1821). Unlöslich in siedendem Wasser, sehr schwer löslich in siedendem 50%igem Alkohol. — $NaC_{16}H_{16}O_5N_2As + 3H_2O$. Gelbliche Tafeln (aus Wasser).

Iminodiessigsäure-bis-[4-arsono-anilid] $C_{16}H_{19}O_8N_3As_2 = NH[CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot AsO(OH)_2]_2$. *B.* Aus N-Chloracetyl-arsanilsäure und konzentriertem wäßrigem Ammoniak bei 30° (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **41**, 1811). — Krystalle (aus der Lösung in verd. Ammoniak mit Essigsäure gefällt). Wird bei 280—285° dunkel, ohne zu schmelzen. Fast unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

N-[3-Carbaminyl-phenylglycyl]-arsanilsäure $C_{15}H_{16}O_5N_3As = H_2N\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot AsO(OH)_2$. *B.* Analog N-[3-Oxy-phenylglycyl]-arsanilsäure (S. 479). — Nadeln (aus der wäßr. Lösung des Natriumsalzes mit Essigsäure gefällt). Zersetzt sich bei 248° (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **41**, 1816). Sehr schwer löslich in siedendem Wasser und Eisessig, etwas leichter in siedendem 50%igem Alkohol. — $NaC_{15}H_{15}O_5N_3As + 1H_2O$. Nadeln (aus verd. Alkohol).

Ureid der N-[3-Carboxy-phenylglycyl]-arsanilsäure $C_{16}H_{17}O_6N_4As = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot AsO(OH)_2$. *B.* Analog N-[3-Oxy-phenylglycyl]-arsanilsäure (S. 479). — Mikroskopische Nadeln (aus der wäßr. Lösung des Natriumsalzes mit Essigsäure gefällt). Zersetzt sich bei ca. 280° (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **41**, 1817). Unlöslich in siedendem Wasser und 50%igem Alkohol. — $NaC_{16}H_{16}O_6N_4As + 3H_2O$. Nadeln (aus verd. Alkohol).

N-[4-Carbaminyl-phenylglycyl]-arsanilsäure $C_{15}H_{16}O_5N_3As = H_2N\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot AsO(OH)_2$. *B.* Analog N-[3-Oxy-phenylglycyl]-arsanilsäure (S. 479). — Mikroskopische Prismen (aus der wäßr. Lösung des Natriumsalzes mit Essigsäure gefällt). Schmilzt nicht bis 275° (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **41**, 1817). Unlöslich in siedendem Wasser und siedendem 50%igem Alkohol. — $NaC_{15}H_{15}O_5N_3As + 2H_2O$. Platten. Schwer löslich in kaltem Wasser.

Amid der N-[4-Carboxymethyl-phenylglycyl]-arsanilsäure $C_{16}H_{18}O_5N_3As = H_2N\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot AsO(OH)_2$. *B.* Analog N-[3-Oxy-phenylglycyl]-arsanilsäure (S. 479). — Mikroskopische Tafeln (aus ammoniakalischer Lösung mit Essigsäure gefällt). Wird bei 180° dunkel, zersetzt sich bei 256—258° (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **41**, 1818). Schwer löslich in siedendem Wasser, leichter in siedendem 50%igem Alkohol und Eisessig.

Ureid der N-[4-Carboxymethyl-phenylglycyl]-arsanilsäure $C_{17}H_{19}O_6N_4As = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot AsO(OH)_2$. *B.* Analog N-[3-Oxy-phenylglycyl]-arsanilsäure (S. 479). — Mikroskopische Krystalle mit 0,5 H_2O (aus ammoniakalischer Lösung mit Essigsäure gefällt). Die wasserfreie Verbindung wird bei 230° dunkel, zersetzt sich bei 270—273° (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **41**, 1818). Sehr schwer löslich in siedendem Wasser und 50%igem Alkohol.

N-[3-Oxalamino-phenylglycyl]-arsanilsäure $C_{16}H_{16}O_7N_3As = HO_2C\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot AsO(OH)_2$. *B.* Analog N-[3-Oxy-phenylglycyl]-arsanilsäure (S. 479). — Enthält 1 H_2O. Die wasserfreie Verbindung zersetzt sich bei 179° (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **41**, 1812). Unlöslich in siedendem Wasser, sehr schwer löslich in 50%igem Alkohol. — $C_{16}H_{16}O_7N_3As + HCl$. Krystalle. Verliert an feuchter Luft Chlorwasserstoff.

N-[4-Amino-phenylglycyl]-arsanilsäure $C_{14}H_{16}O_4N_3As = H_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot AsO(OH)_2$. *B.* Durch Kochen von N-[4-Acetamino-phenylglycyl]-arsanilsäure mit starker Salzsäure (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **41**, 1813). — Krystallpulver. Schmilzt nicht bis 280°. Unlöslich in siedendem Wasser, sehr schwer löslich in siedendem 50%igem Alkohol; löslich in verd. Säuren und Alkalien.

N-[4-Acetamino-phenylglycyl]-arsanilsäure $C_{16}H_{18}O_5N_3As = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot AsO(OH)_2$. *B.* Analog N-[3-Oxy-phenylglycyl]-arsanilsäure (S. 479). — Tafeln (aus alkal. Lösung mit Essigsäure gefällt). Schmilzt nicht bis 275° (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **41**, 1813). Sehr schwer löslich in siedendem Wasser oder 50%igem Alkohol. — $NaC_{16}H_{17}O_5N_3As + 7H_2O$. Krystalle (aus verd. Sodalösung oder aus verd. Alkohol).

N-[4-Oxalamino-phenylglycyl]-arsanilsäure $C_{16}H_{16}O_7N_3As = HO_2C \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot AsO(OH)_2$. *B.* Analog N-[3-Oxy-phenylglycyl]-arsanilsäure (S. 479). — Schwach purpurfarbene mikroskopische Krystalle mit 1,5 H_2O (aus verdünnter ammoniakalischer Lösung mit Essigsäure gefällt). Die wasserfreie Verbindung wird bei 200° dunkel und schmilzt nicht bis 275° (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **41**, 1813). Unlöslich in siedendem Wasser, sehr schwer löslich in siedendem 50%igem Alkohol.

Amid der N-[4-Oxalamino-phenylglycyl]-arsanilsäure $C_{16}H_{17}O_6N_4As = H_2N \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot AsO(OH)_2$. *B.* Analog N-[3-Oxy-phenylglycyl]-arsanilsäure (S. 479). — Nadeln (durch Fällung der wäßr. Lösung des Natriumsalzes mit Essigsäure). Schmilzt nicht bis 285° (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **41**, 1814). Unlöslich in siedendem Wasser und 50%igem Alkohol.

N-[4-Ureido-phenylglycyl]-arsanilsäure $C_{15}H_{17}O_5N_4As = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot AsO(OH)_2$. *B.* Analog N-[3-Oxy-phenylglycyl]-arsanilsäure (S. 479). — Mikroskopische Blättchen (durch Fällung der wäßr. Lösung des Natriumsalzes mit Essigsäure). Verfärbt sich oberhalb 150°, schmilzt nicht bis 285° (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **41**, 1814). Löslich in siedendem 50%igem Alkohol, sehr schwer löslich in Wasser.

N-[4-Carbaminylmethylamino-phenylglycyl]-arsanilsäure $C_{16}H_{19}O_5N_4As = H_2N \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot AsO(OH)_2$. *B.* Analog N-[3-Oxy-phenylglycyl]-arsanilsäure (S. 479). — Krystalle mit ca. 1,5 H_2O (aus ammoniakalischer Lösung mit Essigsäure gefällt). Die wasserfreie Verbindung wird bei 200° dunkel, schmilzt nicht bis 285° (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **41**, 1820). Ziemlich schwer löslich in siedendem Wasser und 50%igem Alkohol. — Wird an der Luft ockerfarben.

N-[4-Arsono-phenylglycyl]-arsanilsäure, Phenylglycinanilid-diarsonsäure-(4.4') $C_{14}H_{16}O_7N_2As_2 = (HO)_2OAs \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot AsO(OH)_2$. *B.* Analog N-[3-Oxy-phenylglycyl]-arsanilsäure (S. 479). — Nadeln mit 0,5 H_2O (aus alkal. Lösung mit Salzsäure gefällt). Die wasserfreie Verbindung schmilzt nicht bis 280° (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **41**, 1820). Unlöslich in siedendem Wasser, sehr schwer löslich in heißem 50%igem Alkohol.

4-Benzolsulfamino-phenylarsonsäure, N-Benzolsulfonyl-arsanilsäure $C_{12}H_{12}O_5NSAs = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot AsO(OH)_2$. — Natriumsalz, Hectin. Nadeln. Leicht löslich in Wasser (ANONYMUS, *C.* **1909** II, 1584). Verhalten im Organismus von Kaninchen und Ratten: BLUMENTHAL, NAVASSART, *Bio. Z.* **32**, 384, 392; im Organismus des Menschen: BONGRAND, *C.* **1912** I, 274. Über das physiologische und pharmakologische Verhalten vgl. a. HEFFTER, KEESER in A. HEFFTER, Handbuch der experimentellen Pharmakologie, Bd. III, 1. Hälfte [Berlin 1927], S. 511.

4-Methylnitrosamino-phenylarsonsäure, N-Nitroso-N-methyl-arsanilsäure $C_7H_9O_4N_2As = CH_3 \cdot N(NO) \cdot C_6H_4 \cdot AsO(OH)_2$. *B.* Beim Behandeln von N-Methyl-arsanilsäure mit salpetriger Säure (Höchster Farbw., D. R. P. 294731; *C.* **1916** II, 861; *Frdl.* **12**, 838). — Nadeln. Zersetzt sich bei 182°. Löslich in heißem Alkohol und Wasser. — Beim Erwärmen mit starker Salzsäure wird die Nitrosogruppe abgespalten. Beim Erwärmen mit rauchender Salpetersäure auf dem Wasserbad entsteht 3.5-Dinitro-4-methylnitraminophenylarsonsäure.

[N-Nitroso-N-(4-arsono-phenyl)-glycin]-amid, 4-Arsono-phenylnitrosaminoacetamid $C_8H_{10}O_5N_3As = H_2N \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N(NO) \cdot C_6H_4 \cdot AsO(OH)_2$. *B.* Beim Behandeln von 4-Arsono-phenylglycinamid mit Natriumnitrit und Salzsäure (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **41**, 1591). — Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei 182—183°. Schwer löslich in kaltem Methanol, Alkohol und Eisessig. — Wird durch konz. Schwefelsäure gelb gefärbt, die Lösung in konz. Schwefelsäure ist farblos.

[N-Nitro-N-(4-arsono-phenyl)-glycin]-anilid, 4-Arsono-phenylnitrosaminoacetanilid $C_{14}H_{14}O_5N_3As = (HO)_2OAs \cdot C_6H_4 \cdot N(NO) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-Arsonophenylglycinanilid und Natriumnitrit in siedender Essigsäure (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **41**, 1614). — Nadeln mit 1 H_2O (aus 50%igem Alkohol). Zersetzt sich bei 190—192°. Leicht löslich in heißem 50%igem Alkohol und kaltem Eisessig, schwer in kaltem Alkohol, sehr schwer in siedendem Wasser. — Wird durch konz. Schwefelsäure braun gefärbt; die Lösung in konz. Schwefelsäure ist farblos und wird bei Zusatz von Phenol erst braun, dann grün.

4-Amino-phenylorthoarsonsäure-tetrajodid, 4-Amino-phenylarsentetrajodid $C_6H_6NI_4As = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot AsI_4$. *B.* Das Hydrojodid entsteht beim Erwärmen von 4-Aminophenylarsonsäure mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) (PATTA, CACCIA, *C.* **1911** II, 1158). —

Hydrojodid $C_6H_6NI_4As + HI$. Orangerote Krystalle (aus Eisessig). F: 140°. Löslich in Eisessig, sonst unlöslich. Zersetzt sich beim Behandeln mit Wasser unter Abspaltung des gesamten Jods. Pharmakologische Wirkung: P., C., *C.* **1911** II, 1158; **1912** I, 1043.

2-Chlor-1-amino-benzol-arsonsäure-(4), 3-Chlor-4-amino-phenylarsonsäure $C_6H_7O_3NClAs$, s. nebenstehende Formel (*S. 881*). *B.* Aus 4-Acetamino-phenylarsonsäure beim Einleiten von Chlor in die Suspension in Eisessig oder beim Behandeln mit Hypochlorit in verd. Essigsäure und nachfolgenden Verseifen mit siedender Natronlauge (BERTHEIM, *B.* **43**, 531). — Nädelchen. Schmilzt nicht und zersetzt sich nicht bis 240°. Leicht löslich in Methanol und Alkohol, schwer in Eisessig und heißem Wasser, unlöslich in Äther und Aceton; schwer löslich in wäßr. Mineralsäuren, leicht in Alkalien. — Kondensiert sich mit β-Naphthochinonsulfonsäure in siedender Natriumacetat-Lösung zu einem roten Produkt.

[Formel: NH_2, Cl, $AsO(OH)_2$]

2-Chlor-1-[ω-allyl-thioureido]-benzol-arsonsäure-(4), 3-Chlor-4-[ω-allyl-thioureido]-phenylarsonsäure $C_{10}H_{12}O_3N_2ClSAs = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_3Cl\cdot AsO(OH)_2$. *B.* Aus Allylsenföl und 2-Chlor-1-amino-benzol-arsonsäure-(4) (THOMS, D. R. P. 294632; *C.* **1916** II, 860; *Frdl.* **13**, 975). — Zersetzt sich beim Erhitzen unter Dunkelfärbung, ohne zu schmelzen.

3-Chlor-1-dimethylamino-benzol-arsonsäure-(4), 2-Chlor-4-dimethylamino-phenylarsonsäure $C_8H_{11}O_3NClAs$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Chlor-4-dimethylamino-phenylarsenoxyd in Natronlauge beim Behandeln mit Wasserstoffperoxyd (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 286546; *C.* **1915** II, 678; *Frdl.* **12**, 829). — Pulver. Schmilzt oberhalb 300°. Unlöslich in kaltem Wasser und kaltem Alkohol, löslich in heißem Alkohol, Eisessig und konz. Salzsäure, leicht löslich in wäßr. Alkalien.

[Formel: $N(CH_3)_2$, Cl, $AsO(OH)_2$]

2.6-Dichlor-1-amino-benzol-arsonsäure-(4), 3.5-Dichlor-4-amino-phenylarsonsäure $C_6H_6O_3NCl_2As$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1 Mol Arsanilsäure beim Behandeln mit 2 Mol Chlor in Eisessig bei höchstens 40° (BERTHEIM, *B.* **43**, 534). — Nadeln (aus Sodalösung mit Salzsäure gefällt). Verändert sich nicht bis 255°; leicht löslich in Methanol, löslich in Alkohol und Eisessig, sehr schwer löslich in heißem Wasser, unlöslich in Aceton; leicht löslich in Alkalien (B.). — Die diazotierte Verbindung liefert beim Behandeln mit Kupferpulver 3.5-Dichlor-phenylarsonsäure, mit Kaliumjodid 3.5-Dichlor-4-jod-phenylarsonsäure, mit Natriumazid 3.5-Dichlor-4-azido-phenylarsonsäure (KARRER, *B.* **47**, 1781). Die diazotierte Verbindung liefert beim Behandeln mit Natriumacetat, nachfolgenden Kuppeln mit β-Naphthol in alkal. Lösung und Reduzieren des entstandenen roten Farbstoffs mit $Na_2S_2O_4$ und Alkali bei 40° bis 60° ein Produkt, das vermutlich vorwiegend aus 5.5'-Dichlor-4.4'-diamino-3.3'-dioxy-arsenobenzol (leicht löslich in Salzsäure und Natronlauge) besteht (K.).

[Formel: NH_2, Cl, Cl, $AsO(OH)_2$]

3.5-Dichlor-1-amino-benzol-arsonsäure-(4), 2.6-Dichlor-4-amino-phenylarsonsäure $C_6H_6O_3NCl_2As$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Verseifen von 2.6-Dichlor-4-acetamino-phenylarsonsäure mit verd. Alkali (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 291317; *C.* **1916** I, 864; *Frdl.* **12**, 841). — F: 197°.

[Formel: NH_2, Cl, Cl, $AsO(OH)_2$]

3.5-Dichlor-1-dimethylamino-benzol-arsonsäure-(4), 2.6-Dichlor-4-dimethylamino-phenylarsonsäure $C_8H_{10}O_3NCl_2As = (CH_3)_2N\cdot C_6H_2Cl_2\cdot AsO(OH)_2$. *B.* Aus 2.6-Dichlor-4-amino-phenylarsonsäure durch Einw. von Dimethylsulfat (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 291317; *C.* **1916** I, 864; *Frdl.* **12**, 841). — Rötliches Pulver. Löslich in heißem Alkohol und heißer Essigsäure, unlöslich in Benzol, Aceton und kaltem Wasser; unlöslich in verd. Säuren, löslich in Alkalien. — Liefert beim Behandeln mit Salpeterschwefelsäure 2.6-Dichlor-3.5-dinitro-4-methylnitramino-phenylarsonsäure (S. 486).

3.5-Dichlor-1-acetamino-benzol-arsonsäure-(4), 2.6-Dichlor-4-acetamino-phenylarsonsäure $C_8H_8O_4NCl_2As = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_2Cl_2\cdot AsO(OH)_2$. *B.* Aus diazotiertem N^4-Acetyl-2.6-dichlor-phenylendiamin-(1.4) beim Behandeln mit arseniger Säure in alkal. Lösung (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 291317; *C.* **1916** I, 864; *Frdl.* **12**, 841). — Schmilzt nicht bis 250°. Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol und Alkalien.

2-Brom-1-amino-benzol-arsonsäure-(4), 3-Brom-4-amino-phenylarsonsäure $C_6H_7O_3NBrAs$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von 2 Mol Arsanilsäure mit 1 Mol Brom in Eisessig (BERTHEIM, *B.* **43**, 532). — Nadeln. Verändert sich nicht bis 255° (B.). — Das Natriumsalz liefert beim Erhitzen mit 1 Mol Mercuriacetat auf dem Wasserbad 5-Brom-3-acetoxymercuri-4-amino-phenylarsonsäure (RAIZISS, KOLMER, GAVRON, *J. biol. Chem.* **40**, 541; vgl. dazu MASCHMANN, *B.* **59**, 214).

[Formel: NH_2, Br, $AsO(OH)_2$]

2.6-Dibrom-1-amino-benzol-arsonsäure-(4), 3.5-Dibrom-4-amino-phenylarsonsäure $C_6H_6O_3NBr_2As$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Einw. von Natriumhypobromit-Lösung auf Arsanilsäure in verd. Salzsäure unter Eiskühlung (BERTHEIM, *B.* **43**, 534). — Hellrosa Nädelchen. Schmilzt nicht und zersetzt sich nicht bis 255° (BL.). — Natriumsalz. Toxizität: BLUMENTHAL, *Bio. Z.* **28**, 94; BL., NAVASSART, *Bio. Z.* **32**, 382.

NH₂ · Br · Br · AsO(OH)₂

2-Jod-1-amino-benzol-arsonsäure-(4), 3-Jod-4-amino-phenylarsonsäure $C_6H_7O_3NIAs$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von Arsanilsäure mit 2 Atomen Jod und Quecksilberoxyd in Methanol (BERTHEIM, *B.* **43**, 533). — Fast farblose Nadeln (aus verd. Methanol). Zersetzt sich oberhalb 255°; leicht löslich in Methanol, löslich in Alkohol, schwer löslich in Eisessig, sehr schwer in heißem Wasser, unlöslich in Aceton; leicht löslich in Alkalien (BE.). — Natriumsalz. Toxizität: BLUMENTHAL, NAVASSART, *Bio. Z.* **32**, 382; vgl. a. HEFFTER, KEESER in A. HEFFTER, Handbuch der experimentellen Pharmakologie, Bd. III, 1. Hälfte [Berlin 1927], S. 510. — Silbersalz. Toxizität: BLUMENTHAL, *Bio. Z.* **28**, 95.

NH₂ · I · AsO(OH)₂

2.6-Dijod-1-amino-benzol-arsonsäure-(4), 3.5-Dijod-4-amino-phenylarsonsäure $C_6H_6O_3NI_2As$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von Arsanilsäure mit Kaliumjodat, Kaliumjodid und verd. Schwefelsäure (BERTHEIM, *B.* **43**, 535). — Nädelchen (aus verd. Methanol). Zersetzt sich oberhalb 250°. Ziemlich leicht löslich in Methanol, schwerer in Alkohol, Eisessig und 50%iger Essigsäure, fast unlöslich in siedendem Wasser, unlöslich in Aceton; leicht löslich in Alkalien.

NH₂ · I · I · AsO(OH)₂

2-Nitro-1-amino-benzol-arsonsäure-(4), 3-Nitro-4-amino-phenylarsonsäure $C_6H_7O_5N_2As$, s. nebenstehende Formel (*S. 881*). *B.* Aus 4-Chlor-3-nitro-phenylarsonsäure beim Erhitzen mit wäßr. Ammoniak im Autoklaven auf 120° (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 285604; *C.* **1915** II, 511; *Frdl.* **12**, 827). Über die Bildung von 3-Nitro-4-amino-phenylarsonsäure durch Nitrieren von Arsanilsäure mit Salpeterschwefelsäure unterhalb 10° vgl. BENDA, *B.* **45**, 56 Anm. 2; durch Nitrieren von N-Acetyl-arsanilsäure mit Salpeterschwefelsäure vgl. BE., *B.* **44**, 3451 Anm. Man behandelt Arsanilsäure-N-oxalylsäure mit Salpeterschwefelsäure bei 10—20°, versetzt das Reaktionsgemisch mit Wasser und erhitzt 1 Stde. zum Sieden (BERTHEIM, *B.* **44**, 3095; Höchster Farbw., D. R. P. 231969; *C.* **1911** I, 937; *Frdl.* **10**, 1240). Beim Erwärmen von 3-Nitro-4-carbäthoxyamino-phenylarsonsäure mit konz. Schwefelsäure auf 60—80° (H. F., D. R. P. 232879; *C.* **1911** I, 1001; *Frdl.* **10**, 1241). — Hellgelbe Nädelchen (aus 50%iger Essigsäure). Verpufft oberhalb 300° unter Feuererscheinung; löslich in siedendem Wasser, Methanol, Alkohol und heißer 50%iger Essigsäure, schwer löslich in Eisessig, unlöslich in Äther, Aceton und Kohlenwasserstoffen; leicht löslich in Alkalien und heißer konzentrierter Salzsäure, unlöslich in verd. Mineralsäuren (BER.; H. F.). Die Lösung in Alkalien ist braunrot (H. F., D. R. P. 269700; *C.* **1914** I, 714; *Frdl.* **11**, 1076). — Liefert bei der Reduktion mit Wasserstoff in Gegenwart von Palladium in Natronlauge bei 2—3 Atm. Überdruck bei Zimmertemperatur (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 286547; *C.* **1915** II, 730; *Frdl.* **12**, 830) oder bei der Reduktion mit $Na_2S_2O_4$ in Natronlauge (BERTHEIM, *B.* **44**, 3095; vgl. a. BAXTER, FARGHER, *Soc.* **115**, 1375) 3.4-Diamino-phenylarsonsäure. Liefert bei der Reduktion mit unterphosphoriger Säure bei Gegenwart von Kaliumjodid in Eisessig 3.4.3'.4'-Tetraamino-arsenobenzol (Höchster Farbw., D.R.P. 286432; *C.* **1915** II, 640; *Frdl.* **12**, 823; BERTHEIM, *B.* **44**, 3093). Bei der Reduktion mit Schwefeldioxyd in salzsaurer Lösung bei Gegenwart von Kaliumjodid entsteht 3-Nitro-4-amino-phenylarsenoxyd (Höchster Farbw., D. R. P. 269700; *C.* **1914** I, 714; *Frdl.* **11**, 1076). Liefert beim Behandeln mit Salpeterschwefelsäure bei 5—15° 3.5-Dinitro-4-amino-phenylarsonsäure (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 285604; *C.* **1915** II, 511; *Frdl.* **12**, 827). Beim Erwärmen mit 34%iger Kalilauge auf 80° entsteht 3-Nitro-4-oxy-phenylarsonsäure (BENDA, *B.* **44**, 3451; Höchster Farbw., D. R. P. 235141; *C.* **1911** II, 115; *Frdl.* **10**, 1242). Beim Behandeln mit Phosphortrichlorid entsteht 3-Nitro-4-amino-phenylarsendichlorid (S. 434) (KARRER, *B.* **46**, 253; H. F., D. R. P. 269699; *C.* **1914** I, 713; *Frdl.* **11**, 1075). 3-Nitro-4-amino-phenylarsonsäure läßt sich in normaler Weise diazotieren (BERTHEIM, *B.* **44**, 3095; BER., BENDA, *B.* **44**, 3298); Umsetzungen der Diazo-Verbindung s. bei dieser, S. 499. Einw. von Quecksilberacetat auf 3-Nitro-4-amino-phenylarsonsäure: RAIZISS, KOLMER, GAVRON, *J. biol. Chem.* **40**, 535; vgl. dagegen MASCHMANN, *B.* **59**, 214.

NH₂ · NO₂ · AsO(OH)₂

2-Nitro-1-methylamino-benzol-arsonsäure-(4), 3-Nitro-4-methylamino-phenylarsonsäure $C_7H_9O_5N_2As = CH_3 \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot AsO(OH)_2$. *B.* Aus 4-Chlor-3-nitro-phenylarsonsäure und Methylamin-Lösung im Autoklaven bei 100° (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 285604; *C.* **1915** II, 511; *Frdl.* **12**, 827). — Gelb. Verpufft beim Erhitzen. Leicht löslich in

heißem Alkohol, fast unlöslich in Wasser, unlöslich in Äther und Aceton; leicht löslich in Alkalien und Natriumacetat-Lösung, fast unlöslich in verd. Säuren. — Liefert beim Erwärmen mit rauchender Salpetersäure auf dem Wasserbad 3.5-Dinitro-4-methylnitramino-phenylarsonsäure (B. & S., D. R. P. 285604), beim Nitrieren mit 1 Mol Salpetersäure in Schwefelsäure bei 0—15° 3.5-Dinitro-4-methylamino-phenylarsonsäure (B. & S., D. R. P. 292546; *C.* **1916** II, 82; *Frdl.* **13**, 976).

2-Nitro-1-dimethylamino-benzol-arsonsäure-(4), 3-Nitro-4-dimethylamino-phenylarsonsäure $C_8H_{11}O_5N_2As = (CH_3)_2N \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot AsO(OH)_2$. *B.* Aus 4-Chlor-3-nitro-phenylarsonsäure und Dimethylamin in Alkohol auf dem Wasserbad (Boehringer & Söhne, D. R. P. 285604; *C.* **1915** II, 511; *Frdl.* **12**, 827). Beim Behandeln von 4-Dimethylamino-phenylarsonsäure mit 62%iger Salpetersäure, Eisessig und Essigsäureanhydrid bei gewöhnlicher Temperatur (Karrer, *B.* **46**, 516). — Gelbe Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). Verpufft beim Erhitzen; unlöslich in Äther und Aceton, leicht löslich in Wasser und Säuren (B. & S.). — Liefert beim Erwärmen mit 40%iger Natronlauge auf 85° 3-Nitro-4-oxy-phenylarsonsäure (K.). Gibt bei der Reduktion mit $Na_2S_2O_4$, Magnesiumchlorid und 1 Mol Natronlauge bei 50—60° 3.3'-Diamino-4.4'-bis-dimethylamino-arsenobenzol (K.).

2-Nitro-1-carbäthoxyamino-benzol-arsonsäure-(4), 3-Nitro-4-carbäthoxyamino-phenylarsonsäure $C_9H_{11}O_7N_2As = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot AsO(OH)_2$. *B.* Beim Behandeln von 4-Carbäthoxyamino-phenylarsonsäure mit Salpeterschwefelsäure bei 15° (Höchster Farbw., D. R. P. 232879; *C.* **1911** I, 1091; *Frdl.* **10**, 1241). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). Schwer löslich in heißem Wasser, unlöslich in Benzol und Chloroform. Die Lösung in Alkalien ist intensiv gelb.

2-Nitro-1-carboxymethylamino-benzol-arsonsäure-(4), 3-Nitro-4-carboxymethylamino-phenylarsonsäure $C_8H_9O_7N_2As = HO_2C \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot AsO(OH)_2$. *B.* Aus 4-Chlor-3-nitro-phenylarsonsäure und Aminoessigsäure in Natronlauge bei 50° (Boehringer & Söhne, D. R. P. 285604; *C.* **1915** II, 511; *Frdl.* **12**, 827). — Gelb. Verpufft schwach beim Erhitzen. Unlöslich in Aceton, Äther und Eisessig, löslich in heißem Alkohol und heißem Wasser; löslich in Alkali mit gelbroter Farbe.

2-Nitro-1-benzolsulfamino-benzol-arsonsäure-(4), 3-Nitro-4-benzolsulfamino-phenylarsonsäure $C_{12}H_{11}O_7N_2SAs = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot AsO(OH)_2$. *B.* Aus 4-Chlor-3-nitro-phenylarsonsäure, Benzolsulfamid und Natronlauge im Autoklaven bei 120—150° (Boehringer & Söhne, D. R. P. 285604; *C.* **1915** II, 511; *Frdl.* **12**, 827). — Schwach braun. Löslich in heißem Wasser und heißem Alkohol, schwer löslich in Aceton, unlöslich in Äther; leicht löslich in Alkali mit gelber Farbe.

3-Nitro-1-amino-benzol-arsonsäure-(4), 2-Nitro-4-amino-phenylarsonsäure $C_6H_7O_5N_2As$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Nitro-4-acetamino-phenylarsonsäure beim Kochen mit verd. Schwefelsäure oder beim Erwärmen mit Natronlauge auf dem Wasserbad (Höchster Farbw., D. R. P. 267307; *C.* **1913** II, 2067; *Frdl.* **11**, 1036). Aus diazotiertem N⁴-Acetyl-2-nitro-phenylendiamin-(1.4) durch Erwärmen mit Natriumarsenit in salzsaurer Lösung bis zum Verschwinden der Diazoreaktion und nachfolgendes Kochen (H. F.). — Orangegelbe Nadeln (aus Wasser). Färbt sich bei 240° dunkel, schmilzt bei 258° (Zers.). Löslich in Methanol und Eisessig, schwer löslich in Alkohol, sehr schwer in kaltem Wasser; sehr leicht löslich in Alkalien und Natriumacetat-Lösung, schwer in Säuren.

[Formel: NH_2; $\cdot NO_2$; $AsO(OH)_2$]

3-Nitro-1-acetamino-benzol-arsonsäure-(4), 2-Nitro-4-acetamino-phenylarsonsäure $C_8H_9O_6N_2As = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot AsO(OH)_2$. *B.* Durch Einw. von arseniger Säure auf diazotiertes N⁴-Acetyl-2-nitro-phenylendiamin-(1.4) (Höchster Farbw., D. R. P. 267307; *C.* **1913** II, 2067; *Frdl.* **11**, 1036). — Gelbliche mikrokrystallinische Nadeln. Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol, Eisessig und Alkalien, schwer in verd. Mineralsäuren.

5-Chlor-2-nitro-1-methylamino-benzol-arsonsäure-(4), 6-Chlor-3-nitro-4-methylamino-phenylarsonsäure $C_7H_8O_5N_2ClAs$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von 4.6-Dichlor-3-nitro-benzol-arsonsäure-(1) mit wäßr. Methylaminlösung (Boehringer & Söhne, D. R. P. 292546; *C.* **1916** II, 82; *Frdl.* **13**, 976). — Gelbe Nadeln (aus Wasser). — Gibt beim Nitrieren mit 1 Mol Salpetersäure in Schwefelsäure 2-Chlor-3.5-dinitro-4-methylamino-phenylarsonsäure.

[Formel: $NH \cdot CH_3$; $\cdot NO_2$; $Cl \cdot$; $AsO(OH)_2$]

2.6-Dinitro-1-amino-benzol-arsonsäure-(4), 3.5-Dinitro-4-amino-phenylarsonsäure $C_6H_6O_7N_3As$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von Arsanilsäure mit Salpeterschwefelsäure bei 10—15° (Benda, *B.* **45**, 56; vgl. a. B., *B.* **44**, 3451 Anm.). Durch Nitrierung von 3-Nitro-4-amino-phenylarsonsäure mit Salpeterschwefelsäure bei höchstens 15° (Boehringer & Söhne, D. R. P. 285604; *C.* **1915** II, 511; *Frdl.* **12**, 827). — Bräunlichgelbe Nadeln oder Blätter (aus 50%iger Essigsäure). Sehr schwer löslich in Alkohol, Wasser und

[Formel: NH_2; $O_2N \cdot$; $\cdot NO_2$; $AsO(OH)_2$]

verd. Mineralsäuren, leicht in Alkalien, Alkalicarbonaten und Natriumacetat-Lösung (BE., *B.* **45**, 57). — Liefert bei der Reduktion mit Ferrochlorid und Natronlauge 3.4.5-Triamino-phenylarsonsäure (BE., *B.* **47**, 1316; vgl. a. Höchster Farbw., D. R. P. 278421; *C.* **1914 II**. 966; *Frdl.* **12**, 824). Gibt bei der Reduktion mit 6 Mol $Na_2S_2O_4$ in Natronlauge 3.4.5-Triamino-phenylarsonsäure (B. & S., D. R. P. 286854; *C.* **1915 II**, 934; *Frdl.* **12**, 831); bei Verwendung von ca. 18 Mol $Na_2S_2O_4$ erhält man ein Produkt, das beim Behandeln mit Salzsäure 3.4.5.3′.4′.5′-Hexaamino-arsenobenzol liefert (B. & S., D. R. P. 286855; *C.* **1915 II**, 934; *Frdl.* **12**, 832). Bei der Reduktion mit phosphoriger Säure in Alkohol bei 40° entsteht 3.5.3′.5′-Tetranitro-4.4′-diamino-arsenobenzol (B. & S., D. R. P. 286854). 3.5-Dinitro-4-amino-phenylarsonsäure gibt beim Behandeln mit Brom und Sodalösung 4-Brom-2.6-dinitro-anilin (BE., *B.* **45**, 57). Liefert beim Erwärmen mit 10%iger Kalilauge auf 90° 3.5-Dinitro-4-oxy-phenylarsonsäure; wird beim Erwärmen mit 45%iger Kalilauge vollständig zersetzt (BE., *B.* **45**, 54, 58). Läßt sich nicht diazotieren (BE., *B.* **45**, 54). — Färbt sich bei der Einw. von 40—50%iger Kalilauge erst violett, dann braunrot (BE., *B.* **45**, 57).

2.6-Dinitro-1-methylamino-benzol-arsonsäure-(4), 3.5-Dinitro-4-methylamino-phenylarsonsäure $C_7H_8O_7N_3As = CH_3 \cdot NH \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot AsO(OH)_2$. *B.* Aus 4-Chlor-3.5-dinitro-phenylarsonsäure (S. 451) und Methylamin in Alkohol auf dem Wasserbad (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 285604; *C.* **1915 II**, 511; *Frdl.* **12**, 827). Durch Nitrieren von 3-Nitro-4-methylamino-phenylarsonsäure mit 1 Mol Salpetersäure in Schwefelsäure bei 0—15° (B. & S., D. R. P. 292546; *C.* **1916 II**, 82; *Frdl.* **13**, 976). Aus 3.5-Dinitro-4-methylnitramino-phenylarsonsäure beim Behandeln mit Quecksilber und konz. Schwefelsäure unter Kühlung (B. & S., D. R. P. 286668; *C.* **1915 II**, 771; *Frdl.* **12**, 836). — Gelbes Krystallpulver. F: ca. 164° (Zers.) (B. & S., D. R. P. 292546). Leicht löslich in heißem Alkohol, Eisessig und Natriumacetat-Lösung, schwer in heißem Wasser, unlöslich in Äther, Aceton und Mineralsäuren; die Lösung in Alkalien ist braunrot. — Liefert bei der Reduktion mit $Na_2S_2O_4$ 3.5.3′.5′-Tetraamino-4.4′-bis-methylamino-arsenobenzol (B. & S., D. R. P. 286668).

2.6-Dinitro-1-dimethylamino-benzol-arsonsäure-(4), 3.5-Dinitro-4-dimethylamino-phenylarsonsäure $C_8H_{10}O_7N_3As = (CH_3)_2N \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot AsO(OH)_2$. *B.* Durch Erwärmen von 2.6-Dinitro-1-methoxy-benzol-arsonsäure-(4) mit 30%iger Dimethylaminlösung auf dem Wasserbad (Höchster Farbw., D. R. P. 294276; *C.* **1916 II**, 780; *Frdl.* **13**, 977). — Gelbe Krystalle. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkalien. — Liefert bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure bei Gegenwart einer geringen Menge Jodwasserstoff 3.5.3′.5′-Tetraamino-4.4′-bis-dimethylamino-arsenobenzol.

2.6-Dinitro-1-diäthylamino-benzol-arsonsäure-(4), 3.5-Dinitro-4-diäthylamino-phenylarsonsäure $C_{10}H_{14}O_7N_3As = (C_2H_5)_2N \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot AsO(OH)_2$. *B.* Aus 2.6-Dinitro-1-methoxy-benzol-arsonsäure-(4) und Diäthylamin-Lösung auf dem Wasserbad (Höchster Farbw., D. R. P. 294276; *C.* **1916 II**, 780; *Frdl.* **13**, 977). — Gelbe Krystalle. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser; leicht löslich in Alkalien. — Durch Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure in Gegenwart einer geringen Menge Jodwasserstoff entsteht 3.5.3′.5′-Tetraamino-4.4′-bis-diäthylamino-arsenobenzol.

2.6-Dinitro-1-carboxymethylamino-benzol-arsonsäure-(4), 2.6-Dinitro-phenylglycin-arsonsäure-(4) $C_8H_8O_9N_3As = HO_2C \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot AsO(OH)_2$. *B.* Aus 4-Chlor-3.5-dinitro-phenylarsonsäure (S. 451) und Glykokoll in Natronlauge bei 20° (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 285604; *C.* **1915 II**, 511; *Frdl.* **12**, 827). — Gelbgrünliches Pulver. Verpufft beim Erhitzen. Unlöslich in Äther, löslich in heißem Wasser, Alkohol, Eisessig und Aceton. Löslich in Alkalien mit roter Farbe.

2.6-Dinitro-1-benzolsulfamino-benzol-arsonsäure-(4), 3.5-Dinitro-4-benzolsulfamino-phenylarsonsäure $C_{12}H_{10}O_9N_3SAs = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot AsO(OH)_2$. *B.* Aus 4-Chlor-3.5-dinitro-phenylarsonsäure (S. 451) und Benzolsulfamid in Natronlauge im Autoklaven bei 120—150° (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 285604; *C.* **1915 II**, 511; *Frdl.* **12**, 827). — Bräunlich. Verpufft beim Erhitzen. Löslich in heißem Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther; löslich in Alkalien mit gelber Farbe, unlöslich in verd. Säuren.

2.6-Dinitro-1-methylnitramino-benzol-arsonsäure-(4), 3.5-Dinitro-4-methylnitramino-phenylarsonsäure $C_7H_7O_9N_4As = CH_3 \cdot N(NO_2) \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot AsO(OH)_2$. *B.* Beim Behandeln von 4-Dimethylamino-phenylarsenoxyd mit Salpeterschwefelsäure auf dem Wasserbad (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 285572; *C.* **1915 II**, 449; *Frdl.* **12**, 833). Aus 4-Dimethylamino-phenylarsendichlorid beim Erwärmen mit Salpeterschwefelsäure auf 40—50° (Höchster Farbw., D. R. P. 293842; *C.* **1916 II**, 620; *Frdl.* **12**, 835). Aus N.N-Dimethylarsanilsäure beim Erwärmen mit Salpeterschwefelsäure auf 40—50° (H. F., D. R. P. 293842). Beim Erwärmen von N-Methyl-arsanilsäure oder N-Nitroso-N-methyl-arsanilsäure mit rauchender Salpetersäure auf dem Wasserbad oder beim Erwärmen von N-Methyl-N-acetylarsanilsäure mit Salpeterschwefelsäure auf 30—40° (H. F., D. R. P. 294731; *C.* **1916 II**,

861; *Frdl.* **12**, 838). Aus 3-Nitro-4-methylamino-phenylarsonsäure beim Behandeln mit rauchender Salpetersäure auf dem Wasserbad (B. & S., D. R. P. 285604; *C.* **1915** II, 511; *Frdl.* **12**, 827). — Hellgelb. Verpufft beim Erhitzen auf dem Platinblech; leicht löslich in heißem Aceton, heißem Alkohol und Eisessig; unlöslich in verd. Mineralsäuren, leicht löslich in Natronlauge, Sodalösung und Natriumacetat-Lösung (B. & S., D. R. P. 285572). — Gibt bei der Reduktion mit 25%iger phosphoriger Säure auf dem Wasserbad 3.5.3'.5'-Tetranitro-4.4'-bis-methylamino-arsenobenzol (B. & S., D. R. P. 286668; *C.* **1915** II, 771; *Frdl.* **12**, 836). Liefert bei der Reduktion mit Zinnstaub und heißer konzentrierter Salzsäure (B. & S., D. R. P. 285572), mit Zink und alkoh. Salzsäure auf dem Wasserbad oder mit Zinnchlorür, konz. Salzsäure und Eisessig bei Siedetemperatur (B. & S., D. R. P. 286667; *C.* **1915** II, 770; *Frdl.* **12**, 835) oder bei der Reduktion mit unterphosphoriger Säure und Kaliumjodid in siedendem Eisessig (H. F., D. R. P. 286432; *C.* **1915** II, 640; *Frdl.* **12**, 823) 3.5.3'.5'-Tetraamino-4.4'-bis-methylamino-arsenobenzol; wird die Reduktion mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure bei höchstens 50° durchgeführt, so erhält man 3.5.3'.5'-Tetraamino-4.4'-bis-[α-methylhydrazino]-arsenobenzol (B. & S., D. R. P. 285573; *C.* **1915** II, 639; *Frdl.* **12**, 839). Beim Schütteln mit Quecksilber in konz. Schwefelsäure erhält man das Quecksilbersalz der 3.5-Dinitro-4-methylamino-phenylarsonsäure (B. & S., D. R. P. 286668).

3-Chlor-2.6-dinitro-1-methylamino-benzol-arsonsäure-(4), 2-Chlor-3.5-dinitro-4-methylamino-phenylarsonsäure $C_7H_7O_7N_3ClAs$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Nitrieren von 5-Chlor-2-nitro-1-methylamino-benzol-arsonsäure-(4) mit 1 Mol Salpetersäure in Schwefelsäure bei 15—35° (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 292546; *C.* **1916** II, 82; *Frdl.* **13**, 976). — Krystalle (aus Wasser). F: ca. 196° (Zers.). Schwer löslich in Wasser; löslich in Natriumacetat-Lösung.

NH·CH₃; O₂N·, ·NO₂, ·Cl; AsO(OH)₂

3-Chlor-2.6-dinitro-1-methylnitramino-benzol-arsonsäure-(4), 2-Chlor-3.5-dinitro-4-methylnitramino-phenylarsonsäure $C_7H_6O_9N_4ClAs$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Chlor-4-dimethylamino-phenylarsenoxyd und Salpeterschwefelsäure bei höchstens 35° (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 286669; *C.* **1915** II, 771; *Frdl.* **12**, 839). — Gelbes Pulver (aus der Lösung in Natriumacetat mit Salzsäure gefällt). Verpufft beim Erhitzen. Leicht löslich in Methanol, Alkohol, Aceton und heißem Wasser, unlöslich in Chloroform, Äther und Benzol; löslich in Natronlauge mit roter Farbe. — Liefert bei der Reduktion mit Zinnstaub und konz. Salzsäure oder mit Zink und wäßrig-alkoholischer Salzsäure 2.2'-Dichlor-3.5.3'.5'-tetraamino-4.4'-bis-methylamino-arsenobenzol (B. & S., D. R. P. 286669). Gibt beim Behandeln mit Methylamin-Lösung 3.5-Dinitro-2-methylamino-4-methylnitramino-phenylarsonsäure (B. & S., D. R. P. 291317; *C.* **1916** I, 864; *Frdl.* **12**, 842).

N(CH₃)·NO₂; O₂N·, ·NO₂, ·Cl; AsO(OH)₂

3.5-Dichlor-2.6-dinitro-1-methylnitramino-benzol-arsonsäure-(4), 2.6-Dichlor-3.5-dinitro-4-methylnitramino-phenylarsonsäure $C_7H_5O_9N_4Cl_2As$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von 2.6-Dichlor-4-dimethylamino-phenylarsonsäure mit Salpeterschwefelsäure (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 291317; *C.* **1916** I, 864; *Frdl.* **12**, 841). — Rotes Pulver. Zersetzt sich bei ca. 200°. Leicht löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Benzol und kaltem Wasser; leicht löslich in Natriumacetat-Lösung und Alkalien, unlöslich in verd. Säuren. — Liefert bei der Reduktion 2.6.2'.6'-Tetrachlor-3.5.3'.5'-tetraamino-4.4'-bis-methylamino-arsenobenzol.

N(CH₃)·NO₂; O₂N·, ·NO₂; Cl·, ·Cl; AsO(OH)₂

3-Brom-2.6-dinitro-1-methylnitramino-benzol-arsonsäure-(4), 2-Brom-3.5-dinitro-4-methylnitramino-phenylarsonsäure $C_7H_6O_9N_4BrAs$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus (nicht näher beschriebenem) 2-Brom-4-dimethylamino-phenylarsenoxyd und Salpeterschwefelsäure bei höchstens 35° (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 286669; *C.* **1915** II, 771; *Frdl.* **12**, 839). — Gelbes Pulver (aus Natriumacetat-Lösung mit Salzsäure gefällt). Verpufft beim Erhitzen. Leicht löslich in Methanol, Alkohol, Aceton und heißem Wasser, unlöslich in Chloroform, Äther und Benzol; die Lösung in Natronlauge ist rot. — Liefert bei der Reduktion mit Zinnstaub und konz. Salzsäure 2.2'-Dibrom-3.5.3'.5'-tetraamino-4.4'-bis-methylamino-arsenobenzol.

N(CH₃)·NO₂; O₂N·, ·NO₂, ·Br; AsO(OH)₂

1-Amino-benzol-trithioarsonsäure-(4), 4-Amino-phenyltrithioarsonsäure $C_6H_8NS_3As = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot AsS(SH)_2$. — Natriumsalz, Sulfatoxyl $NaC_6H_7NS_3As + 4H_2O$. Toxische Dosis für Meerschweinchen: LAUNOY, *C. r.* **151**, 899.

1-Acetamino-benzol-trithioarsonsäure-(4), 4-Acetamino-phenyltrithioarsonsäure $C_8H_{10}ONS_3As = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot AsS(SH)_2$. — Natriumsalz, Acetylsulfatoxyl $Na_2C_8H_8ONS_3As + 6H_2O$. Toxische Dosis für Meerschweinchen: LAUNOY, *C. r.* **151**, 899.

2. Arsonsäuren der Monoamine C_7H_9N.

1. ***Arsonsäuren des 2-Amino-toluols (o-Toluidins)*** $C_7H_9N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$.

2-Amino-toluol-arsonsäure-(4), 3-Amino-4-methyl-phenylarsonsäure $C_7H_{10}O_3NAs$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 3-Nitro-4-methyl-phenylarsonsäure mit Ferrosulfat in Natronlauge (JACOBS, HEIDELBERGER, ROLF, *Am. Soc.* **40**, 1586). — Nadeln (aus Wasser). F: 172—175° (Zers.). Löslich in Wasser, Methanol, Alkohol und Eisessig. — Die Diazoverbindung gibt mit dem Natriumsalz der Naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.6) eine kirschrote Färbung.

CH3 · NH2 AsO(OH)2

3-[Carbaminylmethyl-amino]-4-methyl-phenylarsonsäure, 2-Methyl-phenylglycinamid-arsonsäure-(5), 5-Arsono-2-methyl-phenylglycinamid $C_9H_{13}O_4N_2As = H_2N \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot AsO(OH)_2$. *B.* Durch Kochen von 3-Amino-4-methyl-phenylarsonsäure und Chloracetamid in verd. Natronlauge (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **41**, 1599). — Nadeln (aus ammoniakalischer Lösung durch Essigsäure). Schmilzt nicht unterhalb 285°. Schwer löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig in der Kälte, leicht in der Wärme, löslich in Methanol.

2-Amino-toluol-arsonsäure-(5), 4-Amino-3-methyl-phenylarsonsäure $C_7H_{10}O_3NAs$, s. nebenstehende Formel *(S. 882)*. *B.* {Durch Erhitzen von o-Toluidin .... BENDA, KAHN, *B.* **41**, 1674, 1675}; Höchster Farbw., D. R. P. 219210; *C.* **1910** I, 973; *Frdl.* **9**, 1034). — F: 194° bis 195° (H. F.). — Das Natriumsalz liefert beim Erhitzen mit Quecksilberacetat und Wasser, Kochen des Reaktionsprodukts mit 10%iger Natronlauge und nachfolgenden Ansäuern mit Essigsäure 5-Hydroxymercuri-4-amino-3-methyl-phenylarsonsäure (WELLCOME, BARROWCLIFF, Engl. Pat. 12472 [1908]).

CH3 · NH2 (HO)2OAs ·

4-Oxalamino-3-methyl-phenylarsonsäure, 2-Methyl-oxanilsäure-arsonsäure-(4) $C_9H_{10}O_6NAs = HO_2C \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot AsO(OH)_2$. *B.* Durch Erhitzen des Natriumsalzes der 2-Amino-toluol-arsonsäure-(5) mit Oxalsäure auf 140—160° (FARGHER, *Soc.* **115**, 989). — Prismen (aus 50%iger Essigsäure). Löslich in heißem Wasser, schwer löslich in heißem Alkohol, Essigester und Aceton. — Liefert beim Behandeln mit Salpeterschwefelsäure unterhalb 15° und darauffolgenden Kochen nach Zusatz von Wasser 3-Nitro-2-amino-toluol-arsonsäure-(5).

4-[ω-Allyl-thioureido]-3-methyl-phenylarsonsäure $C_{11}H_{15}O_3N_2SAs = CH_2{:}CH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot AsO(OH)_2$. *B.* Aus 4-Amino-3-methyl-phenylarsonsäure und Allylsenföl in Methanol (THOMS, D. R. P. 294632; *C.* **1916** II, 860; *Frdl.* **13**, 975). — Zersetzt sich bei 170°.

4-[Carbaminylmethyl-amino]-3-methyl-phenylarsonsäure, 2-Methyl-phenylglycinamid-arsonsäure-(4), 4-Arsono-2-methyl-phenylglycinamid $C_9H_{13}O_4N_2As = H_2N \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot AsO(OH)_2$. *B.* Durch Kochen von 4-Amino-3-methyl-phenylarsonsäure mit Chloracetamid in 1n-Natronlauge (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **41**, 1599). — Plättchen (aus ammoniakalischer Lösung durch Essigsäure). Färbt sich oberhalb 250° dunkel; zersetzt sich bei ca. 283°. Schwer löslich in siedendem Wasser, löslich in siedendem 50%igem Alkohol.

4-Arsono-2-methyl-phenylglycin-[3-oxy-anilid] $C_{15}H_{17}O_5N_2As = HO \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot AsO(OH)_2$. *B.* Durch Einw. von 3-Chloracetamino-phenol auf das Natriumsalz der 4-Amino-3-methyl-phenylarsonsäure (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **41**, 1642). — Nadeln (aus ammoniakalischer Lösung durch Essigsäure). Zersetzt sich bei ca. 285°. Unlöslich in siedendem Wasser, löslich in heißem 50%igem Alkohol.

4-Arsono-2-methyl-phenylglycin-[4-oxy-anilid] $C_{15}H_{17}O_5N_2As = HO \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot AsO(OH)_2$. *B.* Durch Einw. von 4-Chloracetamino-phenol auf das Natriumsalz der 4-Amino-3-methyl-phenylarsonsäure (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **41**, 1642). — Nadeln (aus ammoniakalischer Lösung durch Essigsäure). Zersetzt sich bei 232—233°. Sehr schwer löslich in siedendem Wasser, schwer in heißem 50%igem Alkohol.

2-Methyl-phenylglycinureid-arsonsäure-(4), 4-Arsono-2-methyl-phenylglycinureid $C_{10}H_{14}O_5N_3As = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot AsO(OH)_2$. *B.* Durch Kochen von 4-Amino-3-methyl-phenylarsonsäure mit Chloracetyl-harnstoff in 1n-Natronlauge (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **41**, 1609). — Nadeln (aus ammoniakalischer Lösung durch Essigsäure). Zersetzt sich bei ca. 235°. Sehr schwer löslich in siedendem Wasser und siedendem 50%igem Alkohol. — $NaC_{10}H_{13}O_5N_3As + 2H_2O$. Platten (aus Wasser).

4-Arsono-2-methyl-phenylglycin-[ω-methyl-ureid] $C_{11}H_{16}O_5N_3As = CH_3 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot AsO(OH)_2$. *B.* Durch Kochen des Natriumsalzes der 4-Amino-3-methyl-phenylarsonsäure mit N-Methyl-N'-chloracetyl-harnstoff in wäßr. Lösung (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **41**, 1610). — Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei 218—219°. Schwer löslich in heißem Wasser, löslich in siedendem 50%igem Alkohol.

N-Methyl-N-[4-arsono-2-methyl-phenyl]-glycinisoamylester $C_{15}H_{24}O_5NAs = C_5H_{11}\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot AsO(OH)_2$. *B.* Durch Erhitzen von [Methyl-o-toluidino]-essigsäureisoamylester mit Arsentrichlorid und Pyridin auf ca. 108° und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Sodalösung und Wasserstoffperoxyd (ÖCHSLIN, *A. ch.* [9] **1**, 248). — F: 107°.

3-Nitro-2-amino-toluol-arsonsäure-(5), 5-Nitro-4-amino-3-methyl-phenylarsonsäure $C_7H_9O_5N_2As$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von 4-Oxalamino-3-methyl-phenylarsonsäure mit Salpeterschwefelsäure unterhalb 15° und darauffolgenden Kochen nach Zusatz von Wasser (FARGHER, *Soc.* **115**, 989). — Krystallisiert aus Wasser in gelben wasserfreien und orangefarbenen 1,5 Mol Krystallwasser enthaltenden Nadeln (F.). Die wasserfreie Form geht allmählich in die wasserhaltige über (F.). — Gibt bei der Reduktion mit $Na_2S_2O_4$ in Natronlauge unter Kühlung 4.5-Diamino-3-methyl-phenylarsonsäure (BAXTER, FARGHER, *Soc.* **115**, 1377). Liefert beim Erwärmen mit 40%iger Kalilauge auf dem Wasserbad 5-Nitro-4-oxy-3-methyl-phenylarsonsäure (F.).

(Formel: CH_3; $\cdot NH_2$; $(HO)_2OAs\cdot$; $\cdot NO_2$)

2. ***Arsonsäuren des 3-Amino-toluols (m-Toluidins)*** $C_7H_9N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH_2$.

3-Amino-toluol-arsonsäure-(2), 6-Amino-2-methyl-phenylarsonsäure $C_7H_{10}O_3NAs$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 6-Nitro-2-methyl-phenylarsonsäure mit Ferrosulfat in Natronlauge (JACOBS, HEIDELBERGER, ROLF, *Am. Soc.* **40**, 1586). — Krystalle (aus Wasser). F: 175° bis 180° (Zers.). Löslich in Methanol, Alkohol und Eisessig, schwer löslich in Aceton und kaltem Wasser.

(Formel: CH_3; $\cdot AsO(OH)_2$; $\cdot NH_2$)

3-Amino-toluol-arsonsäure-(4), 2-Amino-4-methyl-phenylarsonsäure $C_7H_{10}O_3NAs$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 2-Nitro-4-methyl-phenylarsonsäure mit Ferrosulfat in Natronlauge (JACOBS, HEIDELBERGER, ROLF, *Am. Soc.* **40**, 1585; GIBSON, JOHNSON, *Soc.* **1929**, 776). — Nadeln (aus Wasser). F: 180° (JA., H., R.), 184—185° (G., Jo.). Leicht löslich in Methanol, Alkohol und Eisessig, löslich in Wasser, schwer löslich in Aceton und Äther (JA., H., R.). — Liefert diazotiert mit dem Natriumsalz der Naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.6) einen schwach orangeroten Farbstoff (JA., H., R.).

(Formel: CH_3; $\cdot NH_2$; $AsO(OH)_2$)

3-Amino-toluol-arsonsäure-(6), 4-Amino-2-methyl-phenylarsonsäure $C_7H_{10}O_3NAs$, s. nebenstehende Formel (*S. 882*). *B.* {Aus Arsensäure ... (BENDA, KAHN, *B.* **41**, 1674, 1675}; Höchster Farbw., D. R. P. 219210; *C.* **1910 I**, 973; *Frdl.* **9**, 1034). Durch Reduktion von 4-Nitro-2-methyl-phenylarsonsäure mit Ferrosulfat in Natronlauge (JACOBS, HEIDELBERGER, ROLF, *Am. Soc.* **40**, 1588). — Nadeln und Prismen (aus Wasser). F: 222—224° (Zers.) (J., H., R.). — Liefert diazotiert mit dem Natriumsalz der Naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.6) eine orangerote Färbung.

(Formel: CH_3; $(HO)_2OAs\cdot$; $\cdot NH_2$)

4-[Carbaminylmethyl-amino]-2-methyl-phenylarsonsäure, 3-Methyl-phenylglycinamid-arsonsäure-(4), 4-Arsono-3-methyl-phenylglycinamid $C_9H_{13}O_4N_2As = H_2N\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot AsO(OH)_2$. *B.* Beim Kochen von 4-Amino-2-methyl-phenylarsonsäure mit Chloracetamid in 1n-Natronlauge (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **41**, 1599). — Plättchen (aus Wasser). F: 203—205° (Zers.). Löslich in siedendem 50%igem Alkohol.

4-Arsono-3-methyl-phenylglycin-[3-oxy-anilid] $C_{15}H_{17}O_5N_2As = HO\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot AsO(OH)_2$. *B.* Durch Einw. von 3-Chloracetamino-phenol auf das Natriumsalz der 4-Amino-2-methyl-phenylarsonsäure (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **41**, 1643). — Mikrokrystallinisch (aus ammoniakalischer Lösung durch Essigsäure). Zersetzt sich bei 232—235°. Sehr schwer löslich in siedendem Wasser und Alkohol, leichter in heißem 50%igem Alkohol.

3. ***Arsonsäure des 4-Amino-toluols (p-Toluidins)*** $C_7H_9N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH_2$.

4-Amino-toluol-arsonsäure-(2), 5-Amino-2-methyl-phenylarsonsäure $C_7H_{10}O_3NAs$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 5-Nitro-2-methyl-phenylarsonsäure mit Ferrosulfat in Natronlauge (JACOBS, HEIDELBERGER, ROLF, *Am. Soc.* **40**, 1588). — Cremefarbene Prismen (aus Wasser). F: 235—245° (Zers.). Ziemlich schwer löslich in siedendem Wasser, noch schwerer in siedendem Alkohol und Eisessig. — Gibt diazotiert mit dem Natriumsalz der Naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.6) eine kirschrote Färbung.

(Formel: CH_3; $\cdot AsO(OH)_2$; NH_2)

3. **Arsonsäure des 2-Amino-1.4-dimethyl-benzols (p-Xylidins)** $C_8H_{11}N = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH_2$.

2-Amino-p-xylol-arsonsäure-(5), 4-Amino-2.5-dimethyl-phenylarsonsäure $C_8H_{12}O_3NAs$, s. nebenstehende Formel *(S. 883)*. *B.* {Aus Arsensäure ... (BENDA, KAHN, *B.* **41**, 1674, 1676}; Höchster Farbw., D. R. P. 219210; *C.* **1910** I, 973; *Frdl.* **9**, 1034). Durch Reduktion von 4-Nitro-2.5-dimethyl-phenylarsonsäure mit Ferrosulfat in Natronlauge (JACOBS, HEIDELBERGER, ROLF, *Am. Soc.* **40**, 1590). — F: 213—214° (Zers.) (J., H., R.). Schwer löslich in kaltem Wasser und kaltem Alkohol (J., H., R.).

CH_3 · NH_2 · $(HO)_2OAs$ · CH_3

4-[Carbaminylmethyl-amino]-2.5-dimethyl-phenylarsonsäure, 2.5-Dimethyl-phenylglycinamid-arsonsäure-(4), 4-Arsono-2.5-dimethyl-phenylglycinamid $C_{10}H_{15}O_4N_2As = H_2N \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_2(CH_3)_2 \cdot AsO(OH)_2$. *B.* Durch Kochen von 4-Amino-2.5-dimethyl-phenylarsonsäure mit Chloracetamid in 1n-Natronlauge (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **41**, 1599). — Bräunliche Platten und Prismen (aus ammoniakalischer Lösung durch Essigsäure). F: 236—237° (Zers.). Sehr schwer löslich in Wasser, Eisessig und 50%igem Alkohol in der Kälte, leichter in der Siedehitze.

b) Arsonsäuren der Monoamine $C_nH_{2n-11}N$.

1-Amino-naphthalin-arsonsäure-(4), Naphthylamin-(1)-arsonsäure-(4), [4-Amino-naphthyl-(1)]-arsonsäure $C_{10}H_{10}O_3NAs = H_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot AsO(OH)_2$ *(S. 883)*. *B.* Zur Bildung aus α-Naphthylamin und Arsensäure vgl. ANDREJEW, Ж. **45**, 1983; *C.* **1914** I, 1658; BOON, OGILVIE, *C.* **1919** I, 233[1]).

2. Arsonsäuren der Diamine.

a) Arsonsäuren der Diamine $C_nH_{2n-4}N_2$.

1. **Arsonsäuren der Diamine** $C_6H_8N_2$.

1. ***Arsonsäuren des 1.2-Diamino-benzols (o-Phenylendiamins)*** $C_6H_8N_2 = C_6H_4(NH_2)_2$.

1.2-Diamino-benzol-arsonsäure-(3), 2.3-Diamino-phenylarsonsäure, Phenylendiamin-(1.2)-arsonsäure-(3) $C_6H_9O_3N_2As$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 2-Nitro-3-amino-phenylarsonsäure (S. 466) mit $Na_2S_2O_4$ bei Zimmertemperatur (Höchster Farbw., D. R. P. 256343; *C.* **1913** I, 758; *Frdl.* **11**, 1034). — Blättchen (aus Wasser). F: 205—208°.

NH_2 · NH_2 · $AsO(OH)_2$

1.2-Diamino-benzol-arsonsäure-(4), 3.4-Diamino-phenylarsonsäure, Phenylendiamin-(1.2)-arsonsäure-(4) $C_6H_9O_3N_2As$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 3-Nitro-4-amino-phenylarsonsäure mit $Na_2S_2O_4$ in verd. Natronlauge unter Kühlung (BERTHEIM, *B.* **44**, 3095; BAXTER, FARGHER, *Soc.* **115**, 1375). Aus 3-Nitro-4-amino-phenylarsonsäure durch Reduktion mit Wasserstoff in Gegenwart von Palladium in Natronlauge (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 286547; *C.* **1915** II, 730; *Frdl.* **12**, 830). — Farblose Prismen mit $^1/_2$ H_2O (aus Wasser). Bräunt sich oberhalb 140°; F: 158—159° (Zers.) (BE.). Leicht löslich in Methanol, ziemlich leicht in heißem Wasser, schwer in kaltem Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther und Aceton (BE.). Die Lösungen in Alkalien färben sich an der Luft gelb bis braun (BE.). — Reduziert ammoniakalische Silberlösung in der Kälte (BE.). Die Lösung in verd. Salzsäure gibt mit Kaliumdichromat eine tiefdunkelviolette, sehr unbeständige Färbung (BE.). Gibt mit Natriumnitrit in salzsaurer Lösung Benztriazol-arsonsäure-(5) (Syst. No. 4008) (BE.). Liefert mit Phenanthrenchinon in heißem Eisessig + Methanol 1.2;3.4-Dibenzo-phenazin-arsonsäure-(6) (Syst. No. 3793) (BE.). Gibt beim Kochen mit wasserfreier Ameisensäure Benzimidazol-arsonsäure-(5) (Syst. No. 3793) (BA., F.). Bei der Einw. einer Lösung von Phosgen in Toluol auf 3.4-Diamino-phenylarsonsäure in Sodalösung entsteht Benzimidazolon-arsonsäure-(5) (Syst. No. 3793) (BE.). — Physiologische Wirkung: BE.

NH_2 · NH_2 · $AsO(OH)_2$

3.4-Bis-acetamino-phenylarsonsäure $C_{10}H_{13}O_5N_2As = (CH_3 \cdot CO \cdot NH)_2C_6H_3 \cdot AsO(OH)_2$. *B.* Man behandelt eine Lösung von 3.4-Diamino-phenylarsonsäure in Methanol mit Essigsäure

[1]) Nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks [1. I. 1920] zeigten BROWN, HAMILTON (*Am. Soc.* **56**, 151), daß bei dieser Reaktion nicht Naphthylamin-(1)-arsonsäure-(4), sondern Naphthylamin-(1)-arsonsäure-(2) entsteht.

und Essigsäureanhydrid, destilliert das Methanol ab und erhitzt einige Stunden zum Sieden (BAXTER, FARGHER, *Soc.* **115**, 1376; vgl. jedoch PHILLIPS, *Soc.* **1928**, 3136). — Krystallwasserhaltige Nadeln (aus Wasser). Wird bei 110° wasserfrei (BA., F.). — Liefert beim Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 130° 2-Methyl-benzimidazol-arsonsäure-(5) (BA., F.).

2. ***Arsonsäure des 1.3-Diamino-benzols (m-Phenylendiamins)*** $C_6H_8N_2 = C_6H_4(NH_2)_2$.

2.6-Dinitro-3-methylamino-1-methylnitramino-benzol-arsonsäure-(4), 3.5-Dinitro-2-methylamino-4-methylnitramino-phenylarsonsäure $C_8H_{10}O_9N_5As$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Behandeln von 2-Chlor-3.5-dinitro-4-methylnitramino-phenylarsonsäure mit Methylamin-Lösung (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 291317; *C.* **1916** I, 864; *Frdl.* **12**, 841). — Gelbes Pulver. Verpufft beim Erhitzen. Löslich in Chloroform, Äther und Benzol. — Liefert bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure 3.5.3'.5'-Tetraamino-2.4.2'.4'-tetrakis-methylamino-arsenobenzol (S. 505).

CH₃·N·NO₂ / O₂N· / ·NO₂ / ·NH·CH₃ / AsO(OH)₂

3. ***Arsonsäure des 1.4-Diamino-benzols (p-Phenylendiamins)*** $C_6H_8N_2 = C_6H_4(NH_2)_2$.

1.4-Diamino-benzol-arsonsäure-(2), 2.5-Diamino-phenylarsonsäure, Phenylendiamin-(1.4)-arsonsäure-(2) $C_6H_9O_3N_2As$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 5-Nitro-2-amino-phenylarsonsäure mit Ferrochlorid in Natronlauge (BENDA, *B.* **44**, 3302; Höchster Farbw., D. R. P. 248047; *C.* **1912** II, 214; *Frdl.* **11**, 1034). — Nadeln. Zersetzt sich bei 210—215° (B.; H. F.). Färbt sich an der Luft und am Licht allmählich violett. Sehr schwer löslich in Alkohol, schwer in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heißem Wasser. Löst sich leicht in verd. Mineralsäuren und Alkalien (B.; H. F.). — Liefert beim Diazotieren mit Natriumnitrit in schwefelsaurer Lösung und folgenden Behandeln mit Kupfer und Alkohol 3-Amino-phenylarsonsäure (B.). Gibt diazotiert mit β-Naphthol eine rote, mit Resorcin eine orangegelbe und mit dem Natriumsalz der Naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.6) eine rotviolette Färbung (B.). Gibt beim Kochen mit 4-Nitroso-phenylarsonsäure in Eisessig [Benzol-arsonsäure-(2)]-1.4-bis-[⟨azo1⟩-benzol-arsonsäure-(4)] (S. 498) (KARRER, *B.* **45**, 2363).

NH₂ / ·AsO(OH)₂ / NH₂

2. Arsonsäure des 2.3-Diamino-toluols $C_7H_{10}N_2 = CH_3\cdot C_6H_3(NH_2)_2$.

2.3-Diamino-toluol-arsonsäure-(5), 4.5-Diamino-3-methyl-phenylarsonsäure $C_7H_{11}O_3N_2As$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 5-Nitro-4-amino-3-methyl-phenylarsonsäure mit $Na_2S_2O_4$ in Natronlauge unter Kühlung (BAXTER, FARGHER, *Soc.* **115**, 1377). — Krystallwasserhaltige Nadeln (aus Wasser). Ziemlich leicht löslich in Methanol und Eisessig, sehr schwer in Äther, Benzol und Petroläther. — Gibt in verd. Salzsäure mit Kaliumdichromat eine dunkelviolette Färbung. Liefert bei längerem Kochen mit Essigsäure 2.4-Dimethyl-benzimidazol-arsonsäure-(6) (Syst. No. 3793).

CH₃ / ·NH₂ / (HO)₂OAs· / ·NH₂

b) Arsonsäuren der Diamine $C_nH_{2n-14}N_2$.

4.4'-Diamino-stilben-diarsonsäure-(2.2') $C_{14}H_{16}O_6N_2As_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion des beim Erwärmen von 5-Nitro-2-methyl-phenylarsonsäure mit Natronlauge auf 90° erhaltenen Reaktionsprodukts zuerst durch längeres Kochen mit Zinkstaub in Natronlauge, dann durch kurze Behandlung mit $Na_2S_2O_4$ (KARRER, *B.* **48**, 312). — Gelbe Flocken. Leicht löslich in Alkalien und überschüssigen Mineralsäuren. — Bei der Reduktion des Dinatriumsalzes mit $Na_2S_2O_4$ in wäßr. Lösung bei 50—60° entsteht eine gelbe Verbindung, der vielleicht nebenstehende Formel zukommt. Gibt mit 4-Dimethylamino-benzaldehyd in salzsaurer Lösung einen roten Niederschlag. — $Na_2C_{14}H_{14}O_6N_2As_2 + 4H_2O$ (im Vakuum getrocknet). Gelbbraune, hygroskopische Blättchen (aus verd. Alkohol). Sehr leicht löslich in heißem Wasser. Wird bei 110—120° langsam wasserfrei. Das wasserfreie Salz ist sehr hygroskopisch.

(HO)₂OAs / AsO(OH)₂ / H₂N· / ·CH:CH· / ·NH₂

H₂N· / ·As:As· / ·CH:CH· / ·NH₂

3. Arsonsäuren der Triamine.

1.2.3-Triamino-benzol-arsonsäure-(5), 3.4.5-Triamino-phenylarsonsäure $C_6H_{10}O_3N_3As$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 3.5-Dinitro-4-amino-phenylarsonsäure in Natronlauge mit Ferrochlorid (BENDA, *B.* **47**, 1316) oder Ferrosulfat (Höchster Farbw., D. R. P. 278421; *C.* **1914** II, 966; *Frdl.* **12**, 824). Durch Reduktion von 3.5-Dinitro-4-amino-phenylarsonsäure mit 6 Mol $Na_2S_2O_4$ in verd. Natronlauge (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 286854; *C.* **1915** II, 934; *Frdl.* **12**, 831). — Nadeln mit 1 H_2O (aus Wasser). Zersetzt sich bei 170—175° (BE.). Kaum löslich in heißem Alkohol, sehr schwer in kaltem Wasser, etwas leichter in siedendem Wasser, leicht in heißer 50%iger Essigsäure (BE.). Sehr leicht löslich in verd. Mineralsäuren, Alkalien und Alkalicarbonaten (BE.; BOE. & S.). — Gibt in alkal. Lösung mit Kaliumferricyanid sowie mit Natriumhypochlorit rote, unbeständige Färbungen (BE.). Die ammoniakalische Lösung reduziert langsam Silbernitrat (BE.). Liefert bei der Reduktion mit unterphosphoriger Säure in wäßr. Lösung bei 30—40° 3.4.5.3'.4'.5'-Hexaamino-arsenobenzol (BOE. & S.). Die salzsaure Lösung gibt mit Nitrit eine gelbliche Diazoverbindung, die mit Resorcin eine orangerote, mit dem Natriumsalz der Naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.6) eine blaurote Färbung gibt (BE.). — Anwendung zur Darstellung von arsenhaltigen Azofarbstoffen: H. F. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure färbt sich auf Zusatz eines Tropfens Salpetersäure braun, die Färbung schlägt rasch über Olivgrün nach Blau um (BE.).

NH₂ / ·NH₂ / (HO)₂OAs· / ·NH₂

H. Arsonsäuren der Oxy-amine.

1. Derivate der Monooxy-Verbindungen.

Derivate der Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-6}O$.

1. Derivate des Phenols $C_6H_6O = C_6H_5 \cdot OH$.

2-Amino-1-oxy-benzol-arsonsäure-(4), 2-Amino-phenol-arsonsäure-(4), 3-Amino-4-oxy-phenylarsonsäure $C_6H_8O_4NAs$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 3-Nitro-4-oxy-phenylarsonsäure mit Natriumamalgam in Methanol auf dem Wasserbad (EHRLICH, BERTHEIM, *B.* **45**, 757; Höchster Farbw., D. R. P. 224953; *C.* **1910** II, 701; *Frdl.* **10**, 1237) oder mit $Na_2S_2O_4$ in alkal. Lösung unter Kühlung (H. F.; FARGHER, *Soc.* **115**, 991) oder mit Ferrosulfat und Natronlauge (JACOBS, HEIDELBERGER, ROLF, *Am. Soc.* **40**, 1590). Durch Oxydation von Salvarsan (S. 507) mit Jodlösung (GAEBEL, *Ar.* **249**, 242; E., B., *B* **45**, 765) oder mit Wasserstoffperoxyd in alkal. Lösung (E., B.; H. F.). 3-Amino-4-oxy-phenylarsonsäure erscheint im Harn nach intravenöser Darreichung von Salvarsan (SIEBURG, *H.* **97**, 83). — Fast farblose Krystalle. Färbt sich oberhalb 170° allmählich dunkel (E., B.; H. F.). Zersetzt sich bei ca. 290° (J., H., R.). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser und organischen Lösungsmitteln (E., B.; H. F.). Löst sich in Alkalien und in überschüssigen Mineralsäuren (E., B.; H. F.). — Reduziert ammoniakalische Silberlösung in der Hitze sofort (E., B.). Die alkal. Lösungen färben sich an der Luft gelb bis braun, auf Zusatz von Natriumhypochlorit dunkelolivgrün (E., B.; H. F.). Die Lösungen in verd. Mineralsäuren geben mit Kaliumdichromat eine rote Färbung (E., B.; H. F.). Liefert bei der Reduktion mit schwefliger Säure in Gegenwart von Kaliumjodid in verd. Salzsäure (E., B.) oder verd. Schwefelsäure (H. F., D. R. P. 235391; *C.* **1911** II, 172; *Frdl.* **10**, 1243) 3-Amino-4-oxy-phenylarsenoxyd (S. 416). Bei der Reduktion mit schwefliger Säure und etwas Jodwasserstoffsäure in Eisessig + konz. Salzsäure entsteht 3-Amino-4-oxy-phenylarsendichlorid (H. F., D. R. P. 272289; *C.* **1914** I, 1469; *Frdl.* **11**, 1121). 3-Amino-4-oxy-phenylarsonsäure wird durch $Na_2S_2O_4$ in Gegenwart von Kupferchlorid zu einer Kupfersalzverbindung des 3.3'-Diamino-4.4'-dioxy-arsenobenzols reduziert (H. F., D. R. P. 270258; *C.* **1914** I, 928; *Frdl.* **11**, 1066). Bei der Reduktion mit $Na_2S_2O_4$ in alkal. Lösung in Gegenwart von Natriumarsenit erhält man je nach den Bedingungen eine orangegelbe oder eine braunrote Arsenoverbindung mit ca. 49% bezw. 57% Arsen (H. F., D. R. P. 270254; *C.* **1914** I, 829; *Frdl.* **11**, 1073; vgl. a. H. F., D. R. P. 270256; *C.* **1914** I, 829; *Frdl.* **11**, 1064), in Gegenwart des Dinatriumsalzes der Methylarsonsäure 3-Amino-4-oxy-benzolarsenomethan (S. 506) (H. F., D. R. P. 253226; *C.* **1912** II, 1995; *Frdl.* **11**, 1072);

OH / ·NH₂ / AsO(OH)₂

dieselbe Verbindung entsteht auch bei der Reduktion eines Gemisches von 3-Amino-4-oxy-phenylarsonsäure und Methylarsenmonoxyd mit Zinnchlorür und Salzsäure in Gegenwart von Jodwasserstoffsäure unterhalb —10° (H. F., D. R. P. 253226). Bei der Reduktion eines Gemisches von 3-Amino-4-oxy-phenylarsonsäure und 4-Amino-phenylarsonsäure oder 4-Amino-phenylarsenoxyd mit Zinnchlorür und Salzsäure in Gegenwart von Jodwasserstoff-säure erhält man 3.4'-Diamino-4-oxy-arsenobenzol (H. F., D. R. P. 251104; *C.* **1912** II, 1414; *Frdl.* **11**, 1071). Bei der Reduktion mit $Na_2S_2O_4$ in alkal. Lösung in Gegenwart von Brechweinstein entsteht eine rotbraune Arsen-Antimon-Verbindung (H. F., D. R. P. 270255; *C.* **1914** I, 829; *Frdl.* **11**, 1074). Einw. von Schwefelwasserstoff auf die Lösung in Natronlauge: H. F., D. R. P. 253757; *C.* **1913** I, 84; *Frdl.* **11**, 1044. Einw. von Mercuriacetat: RAIZISS, KOLMER, GAVRON, *J. biol. Chem.* **40**, 537; vgl. dagegen MASCHMANN, *B.* **59**, 214. 3-Amino-4-oxy-phenylarsonsäure liefert beim Erwärmen mit Rongalit in wäßr. Lösung auf dem Wasserbad Neosalvarsan (S. 508) (H. F., D. R. P. 263460; *C.* **1913** II, 831; *Frdl.* **11**, 1054). Beim Behandeln von 3-Amino-4-oxy-phenylarsonsäure in Natronlauge mit Phosgen in Toluol erhält man Benzoxazolon-arsonsäure-(5) (FARGHER, *Soc.* **115**, 991). — $NaC_6H_7O_4NAs$ + 1 oder 2 H_2O. Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser (E., B.).

2-Methylamino-phenol-arsonsäure-(4), 3-Methylamino-4-oxy-phenylarsonsäure $C_7H_{10}O_4NAs = CH_3\cdot NH\cdot C_6H_3(OH)\cdot AsO(OH)_2$. *B.* Durch Behandeln von 1 Mol 2-Amino-phenol-arsonsäure-(4) mit $^1/_2$ Mol Dimethylsulfat in Natronlauge, neben 2-Dimethyl-amino-phenol-arsonsäure-(4) (BERTHEIM, *B.* **45**, 2131). — Nädelchen mit $^1/_2$ H_2O (aus Wasser). F: 263—263,5° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, Methanol, heißem Eisessig und 50%iger Essigsäure, sehr schwer in Aceton, unlöslich in Äther. Sehr leicht löslich in Alkalien und wäßr. Mineralsäuren. — Die wäßr. Lösungen zersetzen sich auf dem Wasserbad an der Luft unter Dunkelfärbung. Liefert bei der Reduktion in neutraler Lösung mit $Na_2S_2O_4$ bei ca. 50° 3.3'-Bis-methylamino-4.4'-dioxy-arsenobenzol.

2-Dimethylamino-phenol-arsonsäure-(4), 3-Dimethylamino-4-oxy-phenyl-arsonsäure $C_8H_{12}O_4NAs = (CH_3)_2N\cdot C_6H_3(OH)\cdot AsO(OH)_2$. *B.* Aus 3-Amino-phenol-arsonsäure-(4) durch Behandeln mit Dimethylsulfat in verd. Natronlauge (BERTHEIM, *B.* **45**, 2133). — Krystallwasserhaltige(?) Krystalle (aus Wasser). F: 119—121° (Zers.). Sehr leicht löslich in Methanol, leicht in heißem Wasser, Alkohol und Eisessig, schwer in Aceton, unlöslich in Äther. Sehr leicht löslich in Alkalien und wäßr. Mineralsäuren. — Gibt bei der Reduktion mit $Na_2S_2O_4$ 3.3'-Bis-dimethylamino-4.4'-dioxy-arsenobenzol.

Hydroxymethylat der 3-Dimethylamino-4-oxy-phenylarsonsäure, Trimethyl-[5-arsono-2-oxy-phenyl]-ammoniumhydroxyd $C_9H_{16}O_5NAs = HO\cdot(CH_3)_3N\cdot C_6H_3(OH)\cdot AsO(OH)_2$. *B.* Entsteht neben dem Jodid bei der Einw. von Methyljodid auf 2-Amino-phenol-arsonsäure-(4) in wäßrig-methylalkoholischer Natronlauge (BERTHEIM, *B.* **45**, 2134). — Prismen. F: 262—264° (Zers.). Mäßig löslich in Wasser, schwer in Methanol, noch schwerer in Alkohol und Aceton, leicht in Eisessig, 50%iger Essigsäure, wäßr. Mineralsäuren und Alkalien. — Verliert bei längerem Erwärmen 1 Mol Wasser und geht dabei wahrscheinlich in das betain-artige Anhydrid $(CH_3)_3N\cdot C_6H_3[AsO(OH)_2]\cdot O$ über. Gibt bei der Reduktion mit $Na_2S_2O_4$ bei gewöhnlicher Temperatur das Bis-hydroxymethylat des 3.3'-Bis-dimethylamino-4.4'-di-oxy-arsenobenzols. — Jodid. Nädelchen.

2-Carbäthoxyamino-phenol-arsonsäure-(4), 3-Carbäthoxyamino-4-oxy-phenyl-arsonsäure $C_9H_{12}O_6NAs = C_2H_5\cdot O_2C\cdot NH\cdot C_6H_3(OH)\cdot AsO(OH)_2$. *B.* Aus 2-Oxy-5-amino-phenylurethan durch Diazotieren in salzsaurer Lösung und Behandeln der Reaktionslösung mit einer Lösung von Natriumarsenit in Natronlauge in Gegenwart von Kupfer (BART, D. R. P. 268172; *C.* **1914** I, 308; *Frdl.* **11**, 1032). — Krystalle (aus Wasser). Löslich in Methanol und Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol. Löst sich in Sodalösung, unlöslich in Mineralsäuren. — Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Salzsäure (Höchster Farbw., D. R. P. 275216; *C.* **1914** II, 97; *Frdl.* **11**, 1067) und bei der elektrolytischen Reduktion an einer Quecksilber-Kathode in wäßrig-methylalkoholischer Schwefelsäure (B., D. R. P. 267082; *C.* **1913** II, 1907; *Frdl.* **11**, 1052) oder wäßrig-alkoholischer Salzsäure (B., D. R. P. 270568; *C.* **1914** I, 1039; *Frdl.* **11**, 1050) 3-Carbäthoxyamino-4-oxy-phenylarsin.

2-Oxy-phenylglycinureid-arsonsäure-(5), 5-Arsono-2-oxy-phenylglycinureid $C_9H_{12}O_6N_3As = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_3(OH)\cdot AsO(OH)_2$. *B.* Durch Kochen einer Lösung von 3-Amino-4-oxy-phenylarsonsäure in 1n-Natronlauge mit Chloracetylharnstoff (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **41**, 1610). — Nadeln mit 1 bis 1,5 H_2O (aus ammoniakalischer Lösung durch Essigsäure). Zersetzt sich in wasserfreiem Zustand bei 203—205°.

2-Amino-1-oxy-benzol-arsonsäure-(5), 2-Amino-phenol-arsonsäure-(5), 4-Amino-3-oxy-phenylarsonsäure $C_6H_8O_4NAs$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduzieren von [Phenol-arson-säure-(5)]-⟨2azo1⟩-naphthol-(2) mit $Na_2S_2O_4$ in verd. Natronlauge bei

OH
$(HO)_2OAs\cdot$ [Benzolring] $\cdot NH_2$

25—40° oder mit Aluminiumpulver in Natronlauge bei 40—60° (BENDA, *B.* **44**, 3580; Höchster Farbw., D. R. P. 244166; *C.* **1912** I, 960; *Frdl.* **10**, 1247). — Krystalle (aus Wasser) (B.; H. F.). Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther (B.; H. F.). Löst sich leicht in Alkalien, Alkalicarbonat-Lösungen, Ammoniak und verdünnten überschüssigen Mineralsäuren. — Gibt bei der Reduktion mit schwefliger Säure und wenig Jodwasserstoffsäure 4-Amino-3-oxy-phenylarsenoxyd, bei stärkerer Reduktion entseht 4.4'-Diamino-3.3'-dioxyarsenobenzol (B.; H. F., D. R. P. 244790; *C.* **1912** I, 1065; *Frdl.* **10**, 1240). Die gelbe Diazolösung gibt mit Resorcin in Sodalösung eine rote Färbung (B.). 4-Amino-3-oxy-phenylarsonsäure gibt mit Natriumhypochlorit in alkal. Lösung eine grüne, in saurer Lösung eine schmutzig. rote Färbung (B.). — $NaC_6H_7O_4NAs + 5H_2O$. Silberglänzende Schuppen (aus verd. Alkohol); sehr leicht löslich in Wasser (B.; H. F.).

4-Amino-3-methoxy-phenylarsonsäure $C_7H_{10}O_4NAs = H_2N \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot AsO(OH)_2$. *B.* Durch Kochen von [Phenol-arsonsäure-(5)]-⟨2azo1⟩-naphthol-(2) (S. 498) mit p-Toluolsulfonsäuremethylester in Methanol und folgende Reduktion mit $Na_2S_2O_4$ (BENDA, *B.* **47**, 1002). — Nadeln (aus Wasser). Leicht löslich in heißem Wasser. Sehr leicht löslich in Alkalien, Natriumacetat-Lösung, verd. Mineralsäuren und 50%iger Essigsäure. Die wäßr. Lösung färbt Kongopapier violett. — Gibt eine farblose Diazoverbindung, die mit dem Natriumsalz der Naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.6) eine blaurote Färbung liefert.

4-Acetamino-3-oxy-phenylarsonsäure $C_8H_{10}O_5NAs = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(OH) \cdot AsO(OH)_2$. *B.* Aus 4-Amino-3-oxy-phenylarsonsäure durch Einw. von Essigsäureanhydrid in Natronlauge (BENDA, *B.* **47**, 1008). — Nadeln. Leicht löslich in heißem Wasser, ziemlich leicht in heißem Methanol. Löst sich leicht in Soda- und Natriumacetat-Lösung, schwer in kalter Salzsäure. — Wird beim Kochen mit verd. Salzsäure verseift. Gibt mit Salpeterschwefelsäure bei 15—20° ausschließlich 2-Nitro-4-acetamino-3-oxy-phenylarsonsäure.

4-Acetamino-3-methoxy-phenylarsonsäure $C_9H_{12}O_5NAs = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot AsO(OH)_2$. *B.* Aus 4-Amino-3-methoxy-phenylarsonsäure und Acetanhydrid in 1n-Natronlauge (BENDA, *B.* **47**, 1004). — Nädelchen (aus Wasser). Wird bei 275° dunkel und zersetzt sich bei 285—287°. Leicht löslich in heißem Wasser, Methanol, Alkohol, heißem Eisessig und 50%iger Essigsäure. Löst sich sehr leicht in Alkalien und Natriumacetat-Lösung, schwer in verdünnter kalter Salzsäure. — Liefert mit Salpeterschwefelsäure bei 5° 6-Nitro-4-acetamino-3-methoxy-phenylarsonsäure und 2-Nitro-4-acetamino-3-methoxy-phenylarsonsäure.

4-Nitro-2-amino-phenolmethyläther-arsonsäure-(5), 6-Nitro-4-amino-3-methoxy-phenylarsonsäure $C_7H_9O_6N_2As$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Verseifung von 6-Nitro-4-acetamino-3-methoxy-phenylarsonsäure mit verd. Kalilauge auf dem Wasserbad (BENDA, *B.* **47**, 1005). — Orangefarbene Nadeln (aus Wasser). Schwer löslich in heißem Methanol und heißem Alkohol, leichter in heißem Eisessig. Löst sich in Natronlauge, Sodalösung und Natriumacetat-Lösung mit intensiv orangegelber Farbe, sehr schwer löslich in verd. Salzsäure. — Wird durch Ferrochlorid in Natronlauge zu 4.6-Diamino-3-methoxy-phenylarsonsäure reduziert. Die fast farblose Diazoverbindung, die mit Resorcin eine orangegelbe, mit dem Natriumsalz der Naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.6) eine rote Färbung gibt, geht schon bei 0° ziemlich rasch, bei 40—50° sofort in die intensiv citronengelbe Diazoverbindung der 6-Nitro-4-amino-3-oxy-phenylarsonsäure über, die mit Resorcin eine feurig gelblichrote, mit dem Natriumsalz der Naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.6) eine rotviolette Färbung gibt.

[Formel: O·CH₃, ·NH₂, (HO)₂OAs·, NO₂]

6-Nitro-4-acetamino-3-methoxy-phenylarsonsäure $C_9H_{11}O_7N_2As = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_2(NO_2)(O \cdot CH_3) \cdot AsO(OH)_2$. *B.* Neben 2-Nitro-4-acetamino-3-methoxy-phenylarsonsäure bei der Einw. von Salpeterschwefelsäure auf 4-Acetamino-3-methoxy-phenylarsonsäure bei 5° (BENDA, *B.* **47**, 1004). — Gelbe Nädelchen (aus Wasser). Leicht löslich in heißem Methanol, ziemlich schwer in Alkohol; löst sich in siedendem Wasser ohne Verseifung. Schwer löslich in kalter Salzsäure; löst sich in Alkali mit gelber Farbe. — Wird beim Erwärmen mit Säure oder Alkali verseift.

6-Nitro-2-amino-phenol-arsonsäure-(5), 2-Nitro-4-amino-3-oxy-phenylarsonsäure $C_6H_7O_6N_2As$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Verseifung von 2-Nitro-4-acetamino-3-oxy-phenylarsonsäure mit verd. Kalilauge auf dem Wasserbad (BENDA, *B.* **47**, 1009). — Braunrote Nädelchen mit violettem Schimmer (aus Wasser). Schwärzt sich beim Erhitzen allmählich, ist bei 280° noch nicht geschmolzen. Sehr schwer löslich in Alkohol, schwer in Methanol, ziemlich leicht in heißem Wasser mit orangeroter Farbe, die sich auf Zusatz von verd. Salzsäure aufhellt. — Gibt beim Kochen mit 2n-Schwefelsäure 6-Nitro-2-amino-phenol. Die orangegelbe Diazoverbindung gibt mit Resorcin in sodaalkalischer Lösung eine blaurote, mit dem Natriumsalz der Naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.6) eine blauviolette Färbung.

[Formel: OH, O₂N·, ·NH₂, (HO)₂OAs·]

6-Nitro-2-amino-phenolmethyläther-arsonsäure-(5), 2-Nitro-4-amino-3-methoxy-phenylarsonsäure $C_7H_9O_6N_2As = H_2N \cdot C_6H_2(NO_2)(O \cdot CH_3) \cdot AsO(OH)_2$. *B.* Durch Verseifung von 2-Nitro-4-acetamino-3-methoxy-phenylarsonsäure mit verd. Kalilauge auf dem Wasserbad (BENDA, *B.* **47**, 1005). — Hellorangegelbe Nädelchen. Schwer löslich in Methanol, Alkohol und Eisessig in der Kälte. Löst sich in Natriumacetat-Lösung, Sodalösung und verd. Natronlauge mit hellgelber Farbe. Die Lösung in verd. Salzsäure ist intensiv gelb. — Wird durch Ferrochlorid in Natronlauge zu 2.4-Diamino-3-methoxy-phenylarsonsäure reduziert. Die blaßgelbe Diazoverbindung, die mit Resorcin eine orangegelbe, mit dem Natriumsalz der Naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.6) eine gelblichrote Färbung gibt, geht bei 0° nach kurzer Zeit in die orangegelbe Diazoverbindung der 2-Nitro-4-amino-3-oxy-phenylarsonsäure über.

2-Nitro-4-acetamino-3-oxy-phenylarsonsäure $C_8H_9O_7N_2As = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_2(NO_2)(OH) \cdot AsO(OH)_2$. *B.* Aus 4-Acetamino-3-oxy-phenylarsonsäure durch Einw. von Salpeterschwefelsäure bei 15—20° (BENDA, *B.* **47**, 1008). — Orangefarbene Nadeln (aus Wasser). Schwärzt sich bei ca. 200°, schmilzt bei ca. 220° unter Zersetzung. Leicht löslich in Methanol und heißem Wasser mit orangegelber Farbe. Die Lösung in verd. Salzsäure ist citronengelb. — Gibt beim Kochen mit verd. Schwefelsäure 6-Nitro-2-amino-phenol. Bei der Verseifung mit verd. Kalilauge bei Wasserbadtemperatur entsteht 2-Nitro-4-amino-3-oxy-phenylarsonsäure.

2-Nitro-4-acetamino-3-methoxy-phenylarsonsäure $C_9H_{11}O_7N_2As = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_2(NO_2)(O \cdot CH_3) \cdot AsO(OH)_2$. *B.* s. bei 6-Nitro-4-acetamino-3-methoxy-phenylarsonsäure (S. 493) — Nicht isoliert. — Wird durch verd. Kalilauge auf dem Wasserbad zu 2-Nitro-4-amino-3-methoxy-phenylarsonsäure verseift (BENDA, *B.* **47**, 1004).

3-Amino-1-oxy-benzol-arsonsäure-(6), 3-Amino-phenol-arsonsäure-(6), 4-Amino-2-oxy-phenylarsonsäure $C_6H_8O_4NAs$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kochen von 4-Carbäthoxyamino-2-oxy-phenylarsonsäure mit Natronlauge (BAUER, *B.* **48**, 1581). Durch Reduktion von 4-Nitro-2-oxy-phenylarsonsäure mit Eisen in siedender essigsaurer Lösung (B., *B.* **48**, 1582). — Krystalle (aus Wasser). F: 173°. Sehr leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Wasser, schwer in Aceton, unlöslich in Äther und Kohlenwasserstoffen. — Wird durch Zinnchlorür in Gegenwart von etwas Jodwasserstoffsäure in Salzsäure + Essigsäure zu 4.4'-Diamino-2.2'-dioxy-arsenobenzol reduziert.

OH
$(HO)_2OAs$ · · NH_2

4-Carbäthoxyamino-2-oxy-phenylarsonsäure $C_9H_{12}O_6NAs = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot NH \cdot C_6H_3(OH) \cdot AsO(OH)_2$. *B.* Bei längerem Erhitzen von 3-Oxy-carbanilsäureäthylester mit ca. 83%iger Arsensäure-Lösung auf dem Wasserbad (BAUER, *B.* **48**, 1580). Aus 4-Amino-2-oxy-phenylarsonsäure und Chlorameisensäureäthylester in alkal. Lösung (B., *B.* **48**, 1583). — Krystalle (aus Wasser). Zersetzt sich bei 213°. Kaum löslich in Benzol und Äther, schwer in Wasser, leicht in Alkohol und Eisessig. — Liefert bei der Reduktion mit unterphosphoriger Säure in Methanol bei Gegenwart von Kaliumjodid 4.4'-Bis-carbäthoxyamino-2.2'-dioxy-arsenobenzol.

2.4-Diamino-phenolmethyläther-arsonsäure-(5), 4.6-Diamino-3-methoxy-phenylarsonsäure $C_7H_{11}O_4N_2As$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 6-Nitro-4-amino-3-methoxy-phenylarsonsäure mit Ferrochlorid in Natronlauge (BENDA, *B.* **47**, 1006). — Nadeln (aus Wasser). Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heißem Alkohol, ziemlich leicht in Wasser, sehr leicht in heißem Eisessig, verd. Mineralsäuren, Alkalien und Natriumacetat-Lösung. — Liefert eine orangegelbe Diazoverbindung, die mit Resorcin eine orangerote, mit dem Natriumsalz der Naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.6) eine blaurote Färbung gibt. Gibt in essigsaurer Lösung oder in Natriumacetat-Lösung mit 4-Nitro-benzoldiazoniumchlorid 4'-Nitro-4.6-diamino-3-methoxy-azobenzol.

$O \cdot CH_3$
· NH_2
$(HO)_2OAs$ ·
NH_2

2.6-Diamino-phenolmethyläther-arsonsäure-(3), 2.4-Diamino-3-methoxy-phenylarsonsäure $C_7H_{11}O_4N_2As$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 2-Nitro-4-amino-3-methoxy-phenylarsonsäure mit Ferrochlorid in Natronlauge (BENDA, *B.* **47**, 1007). — Leicht löslich in verd. Säuren. — Liefert eine gelbe Diazoverbindung, die mit Resorcin eine orangerote, mit dem Natriumsalz der Naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.6) eine rote Färbung gibt. Bei der Einw. von 4-Nitro-benzoldiazoniumchlorid in essigsaurer Lösung entsteht ein arsenhaltiger gelbroter Azofarbstoff [wahrscheinlich 4'-Nitro-2.4-diamino-3-methoxy-azobenzol-arsonsäure-(5)]. — Magnesiumsalz. Pulver. Kaum löslich in Wasser.

$O \cdot CH_3$
H_2N · · NH_2
· $AsO(OH)_2$

2.6-Diamino-phenol-arsonsäure-(4), 3.5-Diamino-4-oxy-phenyl-arsonsäure $C_6H_9O_4N_2As$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 3.5-Dinitro-4-oxy-phenylarsonsäure mit $Na_2S_2O_4$ in alkal. Lösung (Höchster Farbw., D. R. P. 224953; *C.* **1910 II**, 701; *Frdl.* **10**, 1237; vgl. RAIZISS, GAVRON, *Am. Soc.* **43**, 582). — Silbergraue Nadeln. Zersetzt sich oberhalb 170° (H. F.). Unlöslich in Methanol, Alkohol, Äther, Aceton, Chloroform und Benzol (R., G.). Leicht löslich in Alkalien und verd. Mineralsäuren (H. F.). — Die alkal. Lösung wird an der Luft rasch dunkel (R., G.). Einw. von Quecksilberacetat: RAIZISS, KOLMER, GAVRON, *J. biol. Chem.* **40**, 538; vgl. dagegen MASCHMANN, *B.* **59**, 214. — Die Lösung in verd. Schwefelsäure gibt mit Natriumdichromat-Lösung eine dunkelolivgrüne Färbung (H. F.).

OH; $H_2N\cdot$ $\cdot NH_2$; $AsO(OH)_2$

3.5-Bis-acetamino-4-oxy-phenylarsonsäure $C_{10}H_{13}O_6N_2As = (CH_3\cdot CO\cdot NH)_2C_6H_2(OH)\cdot AsO(OH)_2$. Liefert beim Behandeln mit Mercuriacetat in Wasser bei gewöhnlicher Temperatur, Auflösen des Reaktionsprodukts in verd. Natronlauge und Ansäuern mit Salzsäure 2-Chlormercuri-3.5-bis-acetamino-4-oxy-phenylarsonsäure (MASCHMANN, *B.* **59**, 216; vgl. RAIZISS, KOLMER, GAVRON, *J. biol. Chem.* **40**, 540).

2. Derivat des 2-Oxy-toluols (o-Kresols) $C_7H_8O = CH_3\cdot C_6H_4\cdot OH$.

3-Amino-2-oxy-toluol-arsonsäure-(5), 5-Amino-4-oxy-3-methyl-phenylarsonsäure $C_7H_{10}O_4NAs$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 5-Nitro-4-oxy-3-methyl-phenylarsonsäure (Höchster Farbw., D. R. P. 224953; *C.* **1910 II**, 701; *Frdl.* **10**, 1237). — Leicht löslich in Wasser.

CH_3; $\cdot OH$; $(HO)_2OAs\cdot$ $\cdot NH_2$

2. Derivate der Dioxy-Verbindungen.

4-Amino-1.3-dioxy-benzol-arsonsäure-(6), 4-Amino-resorcin-arsonsäure-(6), 5-Amino-2.4-dioxy-phenylarsonsäure $C_6H_8O_5NAs$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 5-Nitro-2.4-dioxy-phenylarsonsäure mit $Na_2S_2O_4$ in verd. Natronlauge (BAUER, *B.* **48**, 517). — Nadeln mit 1 H_2O. Färbt sich bei etwa 150° dunkel, zersetzt sich bei höherer Temperatur, ohne zu schmelzen. Sehr schwer löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig. — Die Lösungen in Alkalien färben sich an der Luft blau. Reduziert ammoniakalische Silberlösung. Wird durch unterphosphorige Säure in Gegenwart geringer Mengen Jodwasserstoffsäure zu 5.5'-Diamino-2.4.2'.4'-tetraoxy-arsenobenzol reduziert. Liefert eine gelbe Diazolösung, die mit Resorcin eine blaurote Färbung gibt.

OH; $(HO)_2OAs\cdot$; $\cdot OH$; NH_2

5-Amino-4-oxy-2-methoxy-phenylarsonsäure $C_7H_{10}O_5NAs = H_2N\cdot C_6H_2(OH)(O\cdot CH_3)\cdot AsO(OH)_2$. *B.* Durch Reduktion von 5-Nitro-4-oxy-2-methoxy-phenylarsonsäure mit $Na_2S_2O_4$ in verd. Natronlauge (BAUER, *B.* **48**, 521). — Nadeln mit 2 H_2O. Färbt sich bei etwa 120° dunkel, zersetzt sich bei höherer Temperatur, ohne zu schmelzen. Sehr schwer löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig. — Reduziert in der Wärme ammoniakalische Silberlösung. Liefert bei der Reduktion mit unterphosphoriger Säure in Gegenwart von Kaliumjodid 5.5'-Diamino-4.4'-dioxy-2.2'-dimethoxy-arsenobenzol. Die gelbliche Diazoverbindung gibt mit Resorcin eine rote Färbung.

5-Acetamino-2.4-dioxy-phenylarsonsäure $C_8H_{10}O_6NAs = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_2(OH)_2\cdot AsO(OH)_2$. *B.* Aus 5-Amino-2.4-dioxy-phenylarsonsäure und Acetanhydrid in verd. Natronlauge (BAUER, *B.* **48**, 518). — Krystalle. Ziemlich leicht löslich in Wasser, schwer in den üblichen organischen Lösungsmitteln. Leicht löslich in konz. Salzsäure. — Liefert bei der Reduktion mit unterphosphoriger Säure in Gegenwart geringer Mengen Jodwasserstoffsäure 5.5'-Bis-acetamino-2.4.2'.4'-tetraoxy-arsenobenzol.

I. Arsonsäuren der Oxo-amine.

1-Amino-anthrachinon-arsonsäure-(4) $C_{14}H_{10}O_5NAs$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1.4-Diamino-anthrachinon durch Diazotieren mit Natriumnitrit in verd. Schwefelsäure und Eintragen der Diazolösung in sodaalkalische Natriumarsenit-Lösung (BENDA, *J. pr.* [2] **95**, 90). — Zinnoberrotes Krystallpulver (aus Eisessig). Zersetzt sich bei ca. 278°. Sehr schwer löslich in heißem Wasser, unlöslich in Alkohol. Löst sich

NH_2; CO; CO; $AsO(OH)_2$

in Sodalösung, Alkalien und Ammoniak mit orangegelber Farbe. — Gibt mit Magnesiamixtur und Barytwasser rote Niederschläge. Die fast farblose Diazoverbindung gibt mit Resorcin ein orangegelbes, mit dem Natriumsalz der Naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.6) ein rotes Produkt. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe. — Hydrochlorid. Rötlichgraue Krystalle. — $NaC_{14}H_9O_5NAs + 4H_2O$. Ziegelrote Nadeln (aus Wasser). Verwittert im Exsiccator.

K. Arsonsäuren der Oxy-oxo-amine.

2-Amino-1-oxy-anthrachinon-arsonsäure-(4) $C_{14}H_{10}O_6NAs$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 2-Nitro-1-oxy-anthrachinon-arsonsäure-(4) mit Natriumamalgam oder Ferrochlorid in alkal. Lösung, neben anderen Produkten (Benda, *J. pr.* [2] **95**, 97). — Violette Kryställchen. F: ca. 265° (unkorr.). Sehr schwer löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig. Löst sich in Ammoniak und Soda mit violetter, in Natronlauge mit rotvioletter, in siedender Natriumacetat-Lösung und heißer Salzsäure mit roter Farbe. — Liefert mit $Na_2S_2O_4$ und Alkali eine orangefarbene Küpe, die an der Luft wieder violett wird. Gibt mit Magnesiamixtur in ammoniakalischer Lösung einen rotvioletten Niederschlag. Die orangerote Diazoverbindung gibt in sodaalkalischer Lösung mit Resorcin eine blaue, mit dem Natriumsalz der Naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.6) eine violette Färbung. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit braungelber Farbe.

OH; ·CO·; ·NH₂; ·CO·; AsO(OH)₂

2.6-Diamino-1.5-dioxy-anthrachinon-diarsonsäure-(4.8) $C_{14}H_{12}O_{10}N_2As_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 2.6-Dinitro-1.5-dioxy-anthrachinon-diarsonsäure-(4.8) mit Natriumamalgam (Benda, *J. pr.* [2] **95**, 105). — Dunkelbraun- bis schwarzviolettes Pulver. Sehr schwer löslich in siedendem Wasser und Eisessig, unlöslich in Alkohol. Leicht löslich in Sodalösung mit rotvioletter, in Ammoniak mit fuchsinroter Farbe. — Gibt mit $Na_2S_2O_4$ in alkalischer Lösung eine orangegelbe Küpe, die an der Luft rotviolett wird. Die weinrote schwefelsaure Diazolösung gibt mit Resorcin in sodaalkalischer Lösung ein grünes Produkt. Die Lösung in Ammoniak gibt mit Magnesiamixtur einen blauvioletten, mit Calciumchlorid einen blauen Niederschlag. Aus der roten Lösung in verd. Natronlauge fällt Kochsalz einen blauen, Alkohol einen rotvioletten Niederschlag, der nach dem Verdunsten des Alkohols blau wird. Die gelbe Lösung in konz. Schwefelsäure wird beim Verdünnen mit Wasser zuerst grün, dann blau, schließlich fallen rotviolette Flocken aus. — Natriumsalz. Kupferglänzende Krystalle.

(HO)₂OAs; OH; CO; ·NH₂; H₂N·; CO; HO; AsO(OH)₂

L. Arsonsäuren der Amino-carbonsäuren.

2-Amino-benzol-carbonsäure-(1)-arsonsäure-(5), 2-Amino-benzoesäure-arsonsäure-(5), 4-Amino-3-carboxy-phenylarsonsäure $C_7H_8O_5NAs$, s. nebenstehende Formel (*S. 884*). Liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam 4-Amino-3-carboxy-phenylarsenoxyd (Höchster Farbw., D. R. P. 281101; *C.* **1915** I, 179; *Frdl.* **12**, 826).

CO₂H; ·NH₂; (HO)₂OAs·

2-Amino-benzoesäuremethylester-arsonsäure-(5), 4-Amino-3-carbomethoxy-phenylarsonsäure $C_8H_{10}O_5NAs = H_2N\cdot C_6H_3(CO_2\cdot CH_3)\cdot AsO(OH)_2$. Liefert bei der Reduktion mit Zink und Salzsäure 4-Amino-3-carbomethoxy-phenylarsin (Höchster Farbw., D. R. P. 269744; *C.* **1914** I, 715; *Frdl.* **11**, 1078).

4-Acetamino-3-carboxy-phenylarsonsäure $C_9H_{10}O_6NAs = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(CO_2H)\cdot AsO(OH)_2$ (*S. 884*). — $Na_2C_9H_8O_6NAs$. Verhalten beim Erhitzen in wäßr. Lösung: Schmitz, *B.* **47**, 369.

4-Arsono-2-carboxy-phenylglycin-[3-oxy-anilid] $C_{15}H_{15}O_7N_2As = HO\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_3(CO_2H)\cdot AsO(OH)_2$. *B.* Durch Kochen einer Lösung von 4-Amino-3-carboxy-phenylarsonsäure in ca. 2 Mol Natronlauge mit 3-Chloracetamino-phenol in verd. Essigsäure (Jacobs, Heidelberger, *Am. Soc.* **41**, 1643). — Plättchen mit 1 H_2O. Zersetzt sich in wasserfreiem Zustand bei 204—207°. Unlöslich in heißem Wasser, schwer löslich in heißem Alkohol und 50%igem Alkohol, löslich in heißem Methanol und Eisessig.

M. Arsonsäuren der Hydrazine.

Hydrazobenzol-diarsonsäure-(2.2') $C_{12}H_{14}O_6N_2As_2 = (HO)_2OAs \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot AsO(OH)_2$. *B.* Durch elektrolytische Reduktion von 2-Nitro-phenylarsonsäure in Natriumacetat-Lösung an einer Platin-Kathode unter Kühlung (FICHTER, ELKIND, *B.* **49**, 246). — Hellbraunes Pulver. Löslich in Ammoniak und in konz. Säuren mit roter Farbe. — Reduziert ammoniakalische Silberlösung. Verwandelt sich an der Luft in eine schokoladenbraune, nicht mehr reduzierend wirkende Säure.

N. Arsonsäuren der Azo-Verbindungen.

1. Arsonsäuren der Mono-azo-Verbindungen.

[Benzol-arsonsäure-(3)]-⟨1 azo 1⟩-[naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(3.6)] $C_{16}H_{14}O_9N_3S_2As$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotierter 3-Amino-phenylarsonsäure und Naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(3.6) (Höchster Farbw., D. R. P. 271271; *C.* **1914** I, 1236; *Frdl.* **11**, 1048). — Liefert beim Kochen mit unterphosphoriger Säure Arsenobenzol-3.3'-bis-[⟨azo 1⟩-naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(3.6)] (S. 511).

Azobenzol-arsonsäure-(4) $C_{12}H_{11}O_3N_2As = C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot AsO(OH)_2$. *B.* Durch Kochen von 4-Nitroso-phenylarsonsäure mit Anilin in Eisessig (KARRER, *B.* **45**, 2362). — Braunes amorphes Pulver. Schwer löslich in Wasser und verd. Säuren, leicht in Alkalien, Alkalicarbonaten und Ammoniak.

[Benzol-arsonsäure-(4)]-⟨1 azo 4⟩-resorcin, 2.4-Dioxy-azobenzol-arsonsäure-(4') $C_{12}H_{11}O_5N_2As$, s. nebenstehende Formel. Verhalten des Mononatriumsalzes beim Erhitzen mit Wasser: SCHMITZ, *B.* **47**, 369.

[Benzol-arsonsäure-(4)]-⟨1 azo 5⟩-[2.4-diamino-toluol], 4.6-Diamino-3-methyl-azobenzol-arsonsäure-(4') $C_{13}H_{15}O_3N_4As$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Amino-phenylarsonsäure durch Diazotieren in salzsaurer Lösung und Umsetzen mit asymm. m-Toluylendiamin (SPEYER-sche Studienstiftung, D. R. P. 205449; *C.* **1909** I, 600; *Frdl.* **9**, 1039). Aus 4-Nitroso-phenylarsonsäure und asymm. m-Toluylendiamin in Sodalösung durch Einw. von Hydroxylamin-hydrochlorid (KARRER, *B.* **45**, 2361). — Dunkelrot (SP. Stud.; K.).

[Benzol-arsonsäure-(4)]-⟨1 azo 2⟩-[8-amino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.6)] $C_{16}H_{14}O_{10}N_3S_2As$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotierter Arsanilsäure und 8-Amino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.6) (Höchster Farbw., D. R. P. 271271; *C.* **1914** I, 1236; *Frdl.* **11**, 1048). — Liefert beim Kochen mit 25%iger unterphosphoriger Säure Arsenobenzol-4.4'-bis-[⟨azo 2⟩-8-amino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.6)] (S. 512).

Benzol-1.4-bis-[⟨azo 1⟩-benzol-arsonsäure-(4)], 1.4-Bis-[4-arsono-benzolazo]-benzol $C_{18}H_{16}O_6N_4As_2 = (HO)_2OAs \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot AsO(OH)_2$. *B.* Durch Kochen von 4-Nitroso-phenylarsonsäure mit p-Phenylendiamin in Eisessig (KARRER, *B.* **45**, 2362). — Metallisch glänzendes, schwarzes Pulver. Löst sich in Alkali mit rotbrauner, in konz. Säuren mit roter Farbe.

4-[β-Amino-β-carboxy-äthyl]-phenol-2.6-bis-[⟨azo 1⟩-benzol-arsonsäure-(4)], 3.5-Bis-[4-arsono-benzolazo]-tyrosin (?) $C_{21}H_{21}O_9N_5As_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotierter Arsanilsäure und Tyrosin (PAULY, *H.* **94**, 288). — Hellbraunes, mikrokrystallines Pulver. Sehr schwer löslich in Wasser, unlöslich in organischen Lösungsmitteln. Löst sich in Salzsäure mit gelbbrauner, in Alkalien mit roter Farbe.

Azobenzol - diarsonsäure - (4.4') $C_{12}H_{12}O_6N_2As_2$ = $(HO)_2OAs \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot AsO(OH)_2$. *B.* Durch Kochen von 4-Nitroso-phenylarsonsäure mit 4-Amino-phenylarsonsäure in Eisessig (KARRER, *B.* **45**, 2362). Durch elektrolytische Reduktion von 4-Nitrophenylarsonsäure in ammoniakhaltiger Ammoniumcarbonat-Lösung und Oxydation der entstandenen Hydrazoverbindung an der Luft (FICHTER, ELKIND, *B.* **49**, 246). — Dunkelbraunes Pulver (K.). Sehr schwer löslich bis unlöslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, schwer löslich in kaltem Wasser, etwas leichter in heißem Wasser und Eisessig (K.). Löst sich leicht in Alkalien mit gelbgrüner Farbe; schwer löslich in verd. Mineralsäuren. Löst sich in konz. Mineralsäuren mit purpurroter Farbe (K.).

[Toluol-arsonsäure-(5)]-⟨2 azo 4⟩-phenol, 4'-Oxy-2-methyl-azobenzol-arsonsäure-(4) $C_{13}H_{13}O_4N_2As$, s. nebenstehende Formel (*S. 885*). Gibt beim Kochen mit Mercuriacetat in Wasser und folgenden Verseifen mit Natronlauge 3'.5'-Bis-hydroxymercuri-4'-oxy-2-methyl-azobenzol-arsonsäure-(4) (WELLCOME, BARROWCLIFF, Engl. Pat. 12472 [1908]).

CH3
HO·⟨ ⟩·N:N·⟨ ⟩·AsO(OH)2

[Naphthalin-arsonsäure-(4)]-⟨1 azo 1⟩-naphthylamin-(2), 2-Amino-[1.1'-azonaphthalin]-arsonsäure-(4') $C_{20}H_{16}O_3N_3As = H_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot N:N \cdot C_{10}H_6 \cdot AsO(OH)_2$. *B.* Aus diazotierter 1-Amino-naphthalin-arsonsäure-(4) und salzsaurem β-Naphthylamin (ANDREJEW, Ж. **45**, 1983; *C.* **1914** I, 1658). — Himbeerrot. Löslich in Alkalien mit orangeroter Farbe.

2. Arsonsäuren der Bis-azo-Verbindungen.

[Benzol-arsonsäure-(2)]-1.4-bis-[⟨azo 1⟩-benzol-arsonsäure-(4)], 1.4-Bis-[4-arsono-benzolazo]-benzol-arsonsäure-(2) $C_{18}H_{17}O_9N_4As_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kochen von 4-Nitroso-phenylarsonsäure mit 2.5-Diamino-phenylarsonsäure in Eisessig (KARRER, *B.* **45**, 2363). — Schwarzes Pulver mit dunkelgrünem Oberflächenschimmer. Löst sich in Alkali mit dunkelbrauner, in konz. Säure mit purpurroter Farbe.

AsO(OH)2
(HO)2OAs·⟨ ⟩·N:N·⟨ ⟩·N:N·⟨ ⟩·AsO(OH)2

O. Arsonsäuren der Oxy-azo-Verbindungen.

[Phenol-arsonsäure-(4)]-⟨2 azo 2⟩-phloroglucin, 2.4.6.2'-Tetraoxy-azobenzol-arsonsäure-(5') $C_{12}H_{11}O_7N_2As$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3-Amino-4-oxy-phenylarsonsäure durch Diazotieren und Kuppeln mit Phloroglucin (Höchster Farbw., D. R. P. 271271; *C.* **1914** I, 1236; *Frdl.* **11**, 1048). — Liefert mit siedender 35%iger unterphosphoriger Säure [4.4'-Dioxy-arsenobenzol]-3.3'-bis-[⟨azo 2⟩-phloroglucin] (S. 512).

OH AsO(OH)2
HO·⟨ ⟩·N:N·⟨ ⟩
OH OH

[Phenol-arsonsäure-(5)]-⟨2 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{16}H_{13}O_5N_2As$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3-Nitro-4-amino-phenylarsonsäure durch Diazotieren, Behandeln der Diazolösung mit Natriumacetat bei 18° und Umsetzen mit β-Naphthol in alkal. Lösung (BENDA, *B.* **44**, 3580; Höchster Farbw., D. R. P. 244166, 244789; *C.* **1912** I, 960, 1065; *Frdl.* **10**, 1247, 1239). — Kupferglänzende Krystalle. — Gibt bei der Reduktion mit $Na_2S_2O_4$ in verd. Natronlauge bei 25—40° oder mit Aluminiumpulver in Natronlauge bei 40—60° 4-Amino-3-oxy-phenylarsonsäure (B.; H. F.); bei stärkerer Reduktion mit $Na_2S_2O_4$ in Natronlauge in Gegenwart von Natriumacetat entsteht 4.4'-Diamino-3.3'-dioxy-arsenobenzol (B.; H. F.).

OH OH
⟨ ⟩·N:N·⟨ ⟩·AsO(OH)2

P. Arsonsäuren der Diazo-Verbindungen.

2-Nitro-benzol-arsonsäure-(4)-diazoniumhydroxyd-(1) $C_6H_6O_6N_3As$, s. nebenstehende Formel. *B.* Die entsprechenden Salze entstehen beim Diazotieren von 3-Nitro-4-amino-phenylarsonsäure in salzsaurer oder schwefelsaurer Lösung (BERTHEIM, BENDA, *B.* **44**, 3298; BENDA, *B.* **44**, 3579; KARRER, *B.* **46**, 252). — Beim Kochen der Diazolösung wird der Arsensäure-Rest abgespalten (BEN., *B.* **44**, 3578). Bei der Reduktion mit Natriumhypophosphit und Salzsäure entsteht 3-Nitro-phenylarsonsäure (BER., BEN.). Beim Behandeln mit Natriumazid erhält man 3-Nitro-4-azido-phenylarsonsäure (K.), bei der Einw. von Brechweinstein in neutraler oder schwach saurer Lösung 3-Nitro-benzol-arsonsäure-(1)-stibonsäure-(4) (Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 296940; *C.* **1917** I, 715; *Frdl.* **13**, 980). Gibt mit Resorcin eine gelbe, mit Naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.6) in sodaalkalischer Lösung eine rote Färbung (BEN.). Beim Behandeln der Diazolösung mit Natriumacetat bei 18° erhält man 2-Oxy-benzol-arsonsäure-(4)-diazoniumsalz-(1), das mit β-Naphthol in alkal. Lösung unter Bildung von [Phenol-arsonsäure-(5)]-⟨2azo1⟩-naphthol-(2) kuppelt und mit Resorcin eine tiefrote, mit 8-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(5) eine blaue Färbung gibt (BEN.; Höchster Farbw., D. R. P. 243648, 244166, 244789; *C.* **1912** I, 761, 960, 1065; *Frdl.* **10**, 1245, 1247, 1239).

NO_2
HO·(N:)N·⟨ ⟩·AsO(OH)$_2$

Q. Arsonsäuren der Azoxy-Verbindungen.

Azoxybenzol-diarsonsäure-(4.4') $C_{12}H_{12}O_7N_2As_2$ = $(HO)_2OAs\cdot C_6H_4\cdot(N_2O)\cdot C_6H_4\cdot AsO(OH)_2$. *B.* Das Natriumsalz entsteht aus 4-Amino-phenylarsonsäure bei der Oxydation mit Kaliumferricyanid in alkal. Lösung (REITZENSTEIN, *J. pr.* [2] **82**, 267). — Natriumsalz. Bräunliches Pulver.

5. Arsenanaloga der Hydrazine.

(Verbindungen vom Typus $R\cdot AsH\cdot AsH_2$.)

Bis-diphenylarsen, Tetraphenyldiarsin („Phenylkakodyl") $C_{24}H_{20}As_2$ = $(C_6H_5)_2As\cdot As(C_6H_5)_2$ *(S. 886)*. *B.* Zur Bildung aus Bis-[diphenylarsen]-oxyd durch Kochen mit phosphoriger Säure in Alkohol vgl. SCHLENK, *A.* **394**, 219; PORTER, BORGSTROM, *Am. Soc.* **41**, 2049. — Blätter. Kp_1: ca. 200° (P., B.). Löslich in Benzol bei 20° zu ca. 1% (P., B.). Kryoskopisches Verhalten in Naphthalin: P., B. — Haltbar in Stickstoff-Atmosphäre (P., B.). Zersetzt sich beim Erhitzen im Vakuum auf ca. 300° in Triphenylarsin und Arsen (P., B.). Liefert bei der Oxydation an der Luft ohne Lösungsmittel Diphenylarsinsäure und Bis-[diphenylarsen]-oxyd (P., B.), in Benzol Diphenylarsinsäure (SCH.; vgl. P., B.). Entfärbt Jod in Benzol (P., B.). Wird durch heißen Alkohol zersetzt (P., B.).

Bis-[methyl-(3-amino-4-oxy-phenyl)-arsen], Dimethyl-bis-[3-amino-4-oxyphenyl]-diarsin $C_{14}H_{18}O_2N_2As_2$ = $HO\cdot C_6H_3(NH_2)\cdot As(CH_3)\cdot As(CH_3)\cdot C_6H_3(NH_2)\cdot OH$. *B.* Das Hypophosphit entsteht bei der Reduktion von Methyl-[3-amino-4-oxy-phenyl]-arsinsäure mit unterphosphoriger Säure (D: 1,136) in Gegenwart von Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) (BERTHEIM, *B.* **48**, 358); man erhält das Hydrochlorid aus dem Hypophosphit durch Einw. von methylalkoholischer Salzsäure in Kohlensäureatmosphäre (B.). — $C_{14}H_{18}O_2N_2As_2 + 2HCl$. Krystallpulver. Leicht löslich in Wasser. Reizt die Schleimhäute. — $C_{14}H_{18}O_2N_2As_2 + 2H_3PO_2$. Krystallpulver. Leicht löslich in verd. Natronlauge, Salzsäure und Schwefelsäure, unlöslich in Soda. Reduziert FEHLINGsche Lösung. Verpufft beim Eintragen in Salpetersäure (D: 1,52) unter Feuererscheinung. Reizt die Schleimhäute.

Bis-[bis-(3-amino-4-oxy-phenyl)-arsen], Bis-[3-amino-4-oxy-phenyl]-diarsin $C_{24}H_{24}O_4N_4As_2$ = $[HO\cdot C_6H_3(NH_2)]_2As\cdot As[C_6H_3(NH_2)\cdot OH]_2$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht, wenn man Bis-[3-amino-4-oxy-phenyl]-arsinsäure mit unterphosphoriger Säure (D: 1,15) bei Gegenwart von sehr wenig Jodwasserstoffsäure bei 60° in einer Kohlensäure-Atmosphäre reduziert und zum Reaktionsprodukt Salzsäure zufügt (FARGHER, *Soc.* **115**, 987). — $C_{24}H_{24}O_4N_4As_2 + 4HCl$. Leicht löslich in Methanol und Wasser.

6. Arsenanaloga der Azo-Verbindungen, Arseno-Verbindungen.

(Verbindungen, die vom Typus R·As:AsH ableitbar sind.)

A. Arsenoderivate der Kohlenwasserstoffe.

Arsenobenzol $C_{12}H_{10}As_2 = C_6H_5\cdot As:As\cdot C_6H_5$ *(S. 887)*. *B.* Aus Diazobenzol in neutraler Lösung durch Umsetzung mit Magnesiumarsenit in Gegenwart von Kupferpulver und nachfolgende Reduktion mit $Na_2S_2O_4$ (BART, D. R. P. 254092; *C.* **1913** I, 196; *Frdl.* **11**, 1031). Eine Kupfer-Additionsverbindung entsteht aus Phenylarsonsäure durch Kochen mit 35%/₀iger unterphosphoriger Säure in Gegenwart von Kupferchlorid (EHRLICH, KARRER, *B.* **48**, 1644; Höchster Farbw., D. R. P. 270258; *C.* **1914** I, 928; *Frdl.* **11**, 1066). — Farblose Nadeln (aus wasserfreiem Benzol). F: 212° (MICHAELIS, SCHÄFER, *B.* **46**, 1742). Ebullioskopisches Verhalten in Benzol: M., SCH. — Oxydiert sich leicht, namentlich in Lösung (M., SCH.). Gibt bei der Einw. von Methyljodid im Rohr bei 100° Trimethylphenylarsoniumjodid, Trimethylphenylarsoniumperjodid und Phenyldijodarsin (BERTHEIM, *B.* **47**, 273; STEINKOPF, SCHWEN, *B.* **54**, 1452). Einw. von Äthyljodid: B. — Über Kupfer- und Silber-Additionsverbindungen des Arsenobenzols vgl. EHRLICH, KARRER, *B.* **48**, 1644; Höchster Farbw., D. R. P. 270257, 270258; *C.* **1914** I, 928; *Frdl.* **11**, 1065, 1066.

4.4'-Dijod-arsenobenzol $C_{12}H_8I_2As_2 = C_6H_4I\cdot As:As\cdot C_6H_4I$ *(S. 888)*. Gibt beim Erhitzen mit Methyljodid im Rohr auf 100° Trimethyl-[4-jod-phenyl]-arsoniumjodid und 4-Jod-phenylarsendijodid (BERTHEIM, *B.* **47**, 275).

2.4.2'.4'-Tetranitro-arsenobenzol $C_{12}H_6O_8N_4As_2 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot As:As\cdot C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Aus 2.4-Dinitro-phenylarsonsäure durch Einw. von unterphosphoriger Säure in Gegenwart von Kaliumjodid bei 50—60° in Stickstoff- oder Kohlendioxyd-Atmosphäre (KARRER, *B.* **47**, 2277, 2281). — Braunrote Flocken. Unlöslich in Wasser, Säuren, Alkalien und den meisten organischen Lösungsmitteln.

4.4'-Dimethyl-arsenobenzol, p.p'-Arsenotoluol $C_{14}H_{14}As_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot As:As\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ *(S. 888)*. Tafeln (aus Benzol). F: 202° (MICHAELIS, SCHÄFER, *B.* **46**, 1743). Schwer löslich in Eisessig. Kryoskopisches Verhalten in Phenol: M., SCH. — Oxydiert sich leicht, namentlich in Lösung (M., SCH.). Gibt bei der Einw. von Methyljodid im Rohr bei 100° Trimethyl-p-tolyl-arsoniumjodid und p-Tolyldijodarsin (als p-Tolylarsenoxyd isoliert) (BERTHEIM, *B.* **47**, 275).

B. Arsenoderivate der Oxy-Verbindungen, Oxy-arseno-Verbindungen.

4.4'-Dioxy-arsenobenzol, p.p'-Arsenophenol $C_{12}H_{10}O_2As_2 = HO\cdot C_6H_4\cdot As:As\cdot C_6H_4\cdot OH$ *(S. 889)*. *B.* Aus 4-Oxy-phenylarsenoxyd durch elektrolytische Reduktion in alkal. Lösung an Blei-Elektroden (BART, D. R. P. 270568; *C.* **1914** I, 1039; *Frdl.* **11**, 1050). — Das Natriumsalz gibt mit Goldchlorid ein braunschwarzes, in Wasser leicht lösliches Produkt (Höchster Farbw., D. R. P. 270257; *C.* **1914** I, 928; *Frdl.* **11**, 1065).

4.4'-Dimethoxy-arsenobenzol, p.p'-Arsenoanisol $C_{14}H_{14}O_2As_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot As:As\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$ *(S. 889)*. Gibt bei der Einw. von Methyljodid im Rohr bei 100° Trimethyl-[4-methoxy-phenyl]-arsoniumjodid und 4-Methoxy-phenylarsendijodid (als 4-Methoxy-phenylarsenoxyd isoliert) (BERTHEIM, *B.* **47**, 276).

3.5.3'.5'-Tetrachlor-4.4'-dioxy-arsenobenzol $C_{12}H_6O_2Cl_4As_2 = HO\cdot C_6H_2Cl_2\cdot As:As\cdot C_6H_2Cl_2\cdot OH$. *B.* Aus dem Natriumsalz der 3.5-Dichlor-4-oxy-phenylarsonsäure (S. 456) durch Reduktion mit $Na_2S_2O_4$ bei Gegenwart von Magnesiumchlorid in wäßr. Lösung bei 50° (Höchster Farbw., D. R. P. 235430; *C.* **1911** II, 172; *Frdl.* **10**, 1244). — Hellgelbes Pulver. Zersetzt sich oberhalb 200°. Löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser.

3.5.3'.5'-Tetrajod-4.4'-dioxy-arsenobenzol $C_{12}H_6O_2I_4As_2 = HO\cdot C_6H_2I_2\cdot As:As\cdot C_6H_2I_2\cdot OH$. *B.* Analog 3.5.3'.5'-Tetrachlor-4.4'-dioxy-arsenobenzol (Höchster Farbw., D. R. P. 235430; *C.* **1911** II, 172; *Frdl.* **10**, 1244).

3.3'-Dinitro-4.4'-dioxy-arsenobenzol $C_{12}H_8O_6N_2As_2$ = HO·$C_6H_3(NO_2)$·As:As·$C_6H_3(NO_2)$·OH. *B.* Aus 3-Nitro-4-oxy-phenylarsonsäure durch Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure bei Gegenwart von sehr wenig Jodwasserstoffsäure in Methanol (Höchster Farbw., D. R. P. 269886; *C.* **1914** I, 718; *Frdl.* **11**, 1040) oder mit unterphosphoriger Säure in Wasser unter Luftausschluß in der Wärme (H. F., D. R. P. 269887; *C.* **1914** I, 718; *Frdl.* **11**, 1040). Aus 3-Nitro-4-oxy-phenylarsenoxyd durch Reduktion mit Zinnchlorür und wäßr.-methylalkoholischer Salzsäure bei —15° bis —10° oder durch Reduktion mit unterphosphoriger Säure in Wasser unter Luftausschluß auf dem Wasserbad (H. F., D. R. P. 269886, 269887). — Gelbes Pulver. Zersetzt sich in trocknem Zustand unter Entzündung. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in den anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln. Leicht löslich in Natronlauge und Sodalösung; die Lösungen sind orange. — Überführung in 3.3'-Diamino-4.4'-dioxy-arsenobenzol durch Reduktion mit unterphosphoriger Säure bezw. phosphoriger Säure und Kaliumjodid in Essigsäure: H. F., D. R. P. 271894; *C.* **1914** I, 1319; *Frdl.* **11**, 1041; FARGHER, PYMAN, *Soc.* **117**, 377. Liefert beim Erwärmen mit Rongalit und Natronlauge Neosalvarsan (S. 508) (H. F., D. R. P. 271893; *C.* **1914** I, 1319; *Frdl.* **11**, 1056).

4.4'-Dioxy-2.2'-dimethoxy-arsenobenzol $C_{14}H_{14}O_4As_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Oxy-2-methoxy-phenylarsonsäure durch Einw. von unterphosphoriger Säure und Kaliumjodid in Wasser (BAUER, *B.* **48**, 521). — Gelbes Pulver. Leicht löslich in Natronlauge, unlöslich in Sodalösung.

O·CH3 O·CH3
HO·⟨ ⟩·As:As·⟨ ⟩·OH

C. Arsenoderivate der Carbonsäuren.

Arsenobenzol-dicarbonsäure-(2.2'), o.o'-Arsenobenzoesäure $C_{14}H_{10}O_4As_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Benzoesäure-arsinigsäure-(2) durch Kochen mit phosphoriger Säure in Wasser (MICHAELIS, *B.* **48**, 872). — Gelbes Pulver. Schmilzt unter Zersetzung. Sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Benzol, Äther und Chloroform. — Physiologische Wirkung: KOBERT, *B.* **48**, 873.

CO2H CO2H
⟨ ⟩·As:As·⟨ ⟩

Arsenobenzol-dicarbonsäure-(4.4'), p.p'-Arsenobenzoesäure $C_{14}H_{10}O_4As_2$ = HO_2C·⟨ ⟩·As:As·⟨ ⟩·CO_2H. *B.* Aus Benzoesäure-arsinigsäure-(4) durch Kochen mit phosphoriger Säure in Wasser (MICHAELIS, *B.* **48**, 871). — Gelbliches amorphes Pulver. Zersetzt sich beim Erhitzen. Unlöslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln. — Physiologische Wirkung: KOBERT, *B.* **48**, 873; SIEBURG, *H.* **97**, 95. — $Na_2C_{14}H_8O_4As_2$. Gelbbraunes amorphes Pulver. Leicht löslich in Wasser.

Arsenobenzol-dicarbonsäure-(4.4')-dimyricylester[1]**, p.p'-Arsenobenzoesäure-dimyricylester** $C_{76}H_{134}O_4As_2$ = $C_{31}H_{63}$·O_2C·C_6H_4·As:As·C_6H_4·CO_2·$C_{31}H_{63}$. *B.* Aus 4-Arsenoso-benzoesäuremyricylester (S. 442) durch Einw. von phosphoriger Säure in siedendem Aceton (SIEBURG, *Ar.* **254**, 244). — Fahlgelbes Pulver. Leicht löslich in Alkohol, löslich in Äther und Benzol.

Arsenobenzol-dicarbonsäure-(4.4')-bis-[β-dimethylamino-α-äthyl-isopropylester], p.p'-Arsenobenzoesäure-bis-[β-dimethylamino-α-äthyl-isopropylester] $C_{28}H_{40}O_4N_2As_2$ = $(CH_3)_2N$·CH_2·$C(CH_3)(C_2H_5)$·O_2C·C_6H_4·As:As·C_6H_4·CO_2·$C(CH_3)(C_2H_5)$·CH_2·$N(CH_3)_2$. *B.* Aus 4-Arsenoso-benzoesäure-[β-dimethylamino-α-äthyl-isopropylester] durch Reduktion mit $Na_2S_2O_4$ (FOURNEAU, OECHSLIN, *Bl.* [4] **11**, 913). — Goldgelbes Pulver. Unlöslich in Wasser und Alkalien, löslich in Säuren.

p.p'-Arsenohippursäure $C_{18}H_{16}O_6N_2As_2$ = HO_2C·CH_2·NH·CO·C_6H_4·As:As·C_6H_4·CO·NH·CH_2·CO_2H. *B.* Aus Hippursäure-arsonsäure-(4) durch Reduktion mit $Na_2S_2O_4$ (HUGOUNENQ, MOREL, *C.* **1913** I, 2120). — Gelbes Pulver. Löslich in Alkalicarbonaten und Alkaliphosphaten. Gleicht in bezug auf Giftigkeit der p.p'-Arsenobenzoesäure.

Arsenobenzol-dicarbonsäure-(4.4')-bis-[α-carboxy-äthylamid], p.p'-Arsenobenzoesäure-bis-[α-carboxy-äthylamid] $C_{20}H_{20}O_6N_2As_2$ = HO_2C·$CH(CH_3)$·NH·CO·C_6H_4·As:As·C_6H_4·CO·NH·$CH(CH_3)$·CO_2H. *B.* Aus α-[4-Arsenoso-benzamino]-propionsäure durch Reduktion mit Natriumamalgam in Wasser unter Kühlung (SIEBURG, *Ar.* **254**, 233). — Amorphes, gelbes Pulver. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol.

---

[1]) Vgl. Anm. S. 442.

Arsenobenzol-dicarbonsäure-(4.4')-bis-[α-carboxy-isoamylamid], p.p'-Arsenobenzoesäure-bis-[α-carboxy-isoamylamid] $C_{26}H_{32}O_6N_2As_2$ = $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot As:As \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Reduktion von α-[4-Arsenoso-benzamino]-isocapronsäure mit Natriumamalgam in Wasser (SIEBURG, *Ar.* **254**, 238). — Gelbes Pulver.

Arsenobenzol-dicarbonsäure-(4.4')-bis-[β-phenyl-α-carboxy-äthylamid], p.p'-Arsenobenzoesäure-bis-[β-phenyl-α-carboxy-äthylamid] $C_{32}H_{28}O_6N_2As_2$ = $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot As:As \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus α-[4-Arsenoso-benzamino]-β-phenyl-propionsäure durch Reduktion mit Natriumamalgam in Wasser (SIEBURG, *Ar.* **254**, 235). — Gelbes Pulver.

Arsenobenzol-dicarbonsäure-(4.4')-bis-[β-(4-oxy-phenyl)-α-carboxy-äthylamid], p.p'-Arsenobenzoesäure-bis-[β-(4-oxy-phenyl)-α-carboxy-äthylamid] $C_{32}H_{28}O_8N_2As_2$ = $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot As:As \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Aus α-[4-Arsenoso-benzamino]-β-[4-oxy-phenyl]-propionsäure durch Reduktion mit Natriumamalgam in Wasser (SIEBURG, *Ar.* **254**, 236). — Gelbes Pulver.

Arsenobenzol-dicarbonsäure-(4.4')-bis-[α.β-dicarboxy-äthylamid], p.p'-Arsenobenzoesäure-bis-[α.β-dicarboxy-äthylamid] $C_{22}H_{20}O_{10}N_2As_2$ = $HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot As:As \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus [4-Arsenoso-benzamino]-bernsteinsäure durch Reduktion mit Natriumamalgam in Wasser (SIEBURG, *Ar.* **254**, 240). — Gelbes Pulver. Sehr schwer löslich in Wasser.

Arsenobenzol-dicarbonsäure-(4.4')-bis-[α.γ-dicarboxy-propylamid], p.p'-Arsenobenzoesäure-bis-[α.γ-dicarboxy-propylamid] $C_{24}H_{24}O_{10}N_2As_2$ = $HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot As:As \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus α-[4-Arsenoso-benzamino]-glutarsäure durch Reduktion mit Natriumamalgam in Wasser (SIEBURG, *Ar.* **254**, 241). — Gelbes Pulver. Sehr schwer löslich in Wasser.

D. Arsenoderivate der Amine, Amino-arseno-Verbindungen.

1. Arsenoderivate der Monoamine.

2.2'-Diamino-arsenobenzol, o.o'-Arsenoanilin $C_{12}H_{12}N_2As_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch elektrolytische Reduktion von 2-Nitro-phenylarsonsäure in salzsaurer Lösung an einer Bleikathode und nachfolgendes Durchleiten von Luft (FICHTER, ELKIND, *B.* **49**, 246). Aus 2-Amino-phenylarsonsäure durch Erwärmen mit $Na_2S_2O_4$-Lösung (BENDA, *B.* **44**, 3305). — $C_{12}H_{12}N_2As_2 + 2HCl$. Grünlichgelbes Pulver (F., E.).

[Formel: NH_2 NH_2 — $C_6H_4 \cdot As:As \cdot C_6H_4$ (o,o')]

4'-Amino-4-oxy-arsenobenzol $C_{12}H_{11}ONAs_2$ = $H_2N \cdot C_6H_4 \cdot As:As \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Aus 4-Oxy-phenylarsenoxyd und 4-Amino-phenylarsin in wäßrig-methylalkoholischer Salzsäure (Höchster Farbw., D. R. P. 254187; *C.* **1913** I, 134; *Frdl.* **11**, 1069). — Gelbes Pulver. Zersetzt sich bei ca. 200°. Unlöslich in Wasser und den üblichen organischen Lösungsmitteln. Löslich in Salzsäure und Natronlauge.

4.4'-Diamino-arsenobenzol, p.p'-Arsenoanilin $C_{12}H_{12}N_2As_2$ = $H_2N \cdot C_6H_4 \cdot As:As \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ *(S. 889)*. *B.* Durch Oxydation von 4-Amino-phenylarsin an der Luft (Höchster Farbw., D. R. P. 251571; *C.* **1912** II, 1415; *Frdl.* **11**, 1043; FICHTER, ELKIND, *B.* **49**, 240). Aus 4-Amino-phenylarsin und 4-Amino-phenylarsenoxyd in verd. Salzsäure (Höchster Farbw., D. R. P. 254187; *C.* **1913** I, 134; *Frdl.* **11**, 1069). Aus 4-Amino-phenylarsenoxyd durch elektrolytische Reduktion in alkal. Lösung an Bleikathoden unter Luftausschluß (F., E., *B.* **49**, 243) oder durch Reduktion mit Natriumamalgam in Methanol oder mit Zinnchlorür und wäßr.-methylalkoholischer Salzsäure unter Kühlung (EHRLICH, BERTHEIM, *B.* **44**, 1262). Eine Platin-Additionsverbindung entsteht bei der Reduktion von 4-Amino-phenylarsenoxyd mit $Na_2S_2O_4$-Lösung bei Gegenwart von Platinchlorwasserstoffsäure (Höchster Farbw., D. R. P. 270258; *C.* **1914** I, 928; *Frdl.* **11**, 1066). Aus 4-Nitroso-phenylarsonsäure bei der Reduktion mit $Na_2S_2O_4$ in Gegenwart von Magnesiumchlorid in neutraler Lösung (KARRER, *B.* **46**, 2068). Aus 4-Amino-phenylarsonsäure durch Reduktion mit $Na_2S_2O_4$-Lösung in Gegenwart von Magnesiumchlorid bei 50° oder mit Zinnchlorür und Salzsäure

bei Gegenwart von Jodwasserstoffsäure in Methanol in der Kälte (E., B., *B.* **44**, 1265). — Hellgelbe Krystalle. F: ca. 260° (E., B.). Löslich in Essigsäure und Pyridin, sehr schwer löslich in Methanol, Alkohol und Äther, unlöslich in Kohlenwasserstoffen und in Wasser; unlöslich in wäßr. Alkalien, leicht löslich in verd. Salzsäure (E., B.). — Reduziert ammoniakalische Silberlösung (E., B.). Liefert bei der Oxydation mit Wasserstoffperoxyd in alkal. Lösung oder mit Jod in Eisessig 4-Amino-phenylarsonsäure (E., B.). Gibt beim Erwärmen mit Eisessig einen rotbraunen Niederschlag (E., B.). Liefert mit dem Natriumsalz der Benzaldehyd-sulfonsäure-(3) ein in Wasser leicht lösliches Kondensationsprodukt (BART, D. R. P. 272035; *C.* **1914** I, 1384; *Frdl.* **11**. 1060). — Verhalten im Organismus: E., B.; BLUMENTHAL, NAVASSART, *Bio. Z.* **32**, 386. Trypanocide Wirkung: E., B., *B.* **44**, 1267. — $C_{12}H_{12}N_2As_2 + 2HCl$. Gelber Niederschlag. Beginnt sich von ca. 151° an zu zersetzen (E., B.). Unlöslich in organischen Lösungsmitteln, Wasser und konz. Salzsäure, leicht löslich in verd. Salzsäure. — $2C_{12}H_{12}N_2As_2 + H_2SO_3$ (?). Gelb. Färbt sich beim Auswaschen mit Wasser oberflächlich bräunlich. Löslich in wäßr. Pyridin, schwer löslich in Essigsäure und sehr verd. Salzsäure, sonst unlöslich (E., B.). — **Sulfat.** Sehr schwer löslich in Wasser und verd. Säuren (E., B.).

4.4′-Bis-dimethylamino-arsenobenzol, p.p′-Arsenodimethylanilin $C_{16}H_{20}N_2As_2 = (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot As:As\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$ *(S. 889).* Verhalten im Organismus: BLUMENTHAL, NAVASSART, *Bio. Z.* **32**, 388, 389.

4.4′-Bis-[carboxymethyl-amino]-arsenobenzol, p.p′-Arsenophenylglycin $C_{16}H_{16}O_4N_2As_2 = HO_2C\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot As:As\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$ *(S. 890).* Einw. von Quecksilberoxyd: Höchster Farbw., D. R. P. 272289; *C.* **1914** I, 1489; *Frdl.* **11**, 1122. — Ausscheidung durch den menschlichen Körper: TH. FISCHER, HOPPE, *C.* **1910** I, 44; LOCKEMANN, *Bio. Z.* **78**, 13; durch den tierischen Körper: BREINL, NIERENSTEIN, *C.* **1910** I, 292. — Verbindung mit Goldchlorid. Graugelbes Pulver. Leicht löslich in Wasser und Alkalien (Höchster Farbw., D. R. P. 270257; *C.* **1914** I, 928; *Frdl.* **11**, 1065).

4.4′-Bis-[methyl-carboxymethyl-amino]-arsenobenzol $C_{18}H_{20}O_4N_2As_2 = HO_2C\cdot CH_2\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_4\cdot As:As\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus N-Methyl-N-[4-arsono-phenyl]-glycin durch Reduktion mit $Na_2S_2O_4$ in Natronlauge bei 50—55° (ÖCHSLIN, *A. ch.* [9] **1**, 248). — Gelbes, ziemlich luftbeständiges Pulver. Leicht löslich in Alkalien und Alkalicarbonat-Lösungen. — Trypanocide Wirkung: LAVERAN, s. Ö., *A. ch.* [9] **1**, 251. — Das **Natriumsalz** ist ein gelbes Pulver, das an der Luft beständig ist und sich in Wasser leicht mit gelber Farbe löst.

3.5.3′.5′-Tetranitro-4.4′-diamino-arsenobenzol $C_{12}H_8O_8N_6As_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3.5-Dinitro-4-amino-phenylarsonsäure durch Einw. von phosphoriger Säure in Alkohol bei 40° (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 286854; *C.* **1915** II, 934; *Frdl.* **12**, 831). — Rotbraunes Pulver. Verpufft in der Flamme. Unlöslich in organischen Lösungsmitteln und in Alkalien, schwer löslich in Säuren. — Liefert bei der Reduktion mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure 3.4.5.3′.4′.5′-Hexaamino-arsenobenzol.

[Formel: $H_2N\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot As:As\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot NH_2$]

3.5.3′.5′-Tetranitro-4.4′-bis-methylamino-arsenobenzol $C_{14}H_{12}O_8N_6As_2 = CH_3\cdot NH\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot As:As\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Aus 3.5-Dinitro-4-methylnitramino-phenylarsonsäure durch Erwärmen mit 25%iger phosphoriger Säure (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 286668; *C.* **1915** II, 771; *Frdl.* **12**, 836). — Dunkel gefärbtes Pulver. Unlöslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln und in Alkali, leicht löslich in Säuren. Verpufft beim Erhitzen in der Flamme unter Entwicklung gelber Dämpfe. — Liefert bei der Reduktion mit Zinnstaub und konz. Salzsäure 3.5.3′.5′-Tetraamino-4.4′-bis-methylamino-arsenobenzol.

4.4′-Diamino-1.1′-arsenonaphthalin $C_{20}H_{16}N_2As_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Hydrochlorid entsteht bei der Reduktion von 4-Nitro-naphthalin-arsonsäure-(1) mit Zinnchlorür und wäßrig-methylalkoholischer Salzsäure auf dem Wasserbad (ANDREJEW, Ж. **45**, 1982; *C.* **1914** I, 1658). — Oxydiert sich an der Luft. — $C_{20}H_{16}N_2As_2 + 2HCl$. Hellgelber Niederschlag. Sehr schwer löslich in methylalkoholischer Salzsäure, unlöslich in Wasser. Wird durch Wasser zersetzt.

[Formel: $H_2N\cdot C_{10}H_6\cdot As:As\cdot C_{10}H_6\cdot NH_2$]

2. Arsenoderivate der Diamine.

3.4.3′.4′-Tetraamino-arsenobenzol $C_{12}H_{14}N_4As_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3-Nitro-4-amino-phenylarsonsäure durch Reduktion mit unterphosphoriger Säure bei Gegenwart von Kaliumjodid in siedender Essigsäure (Höchster Farbw., D. R. P. 286432; *C.* **1915** II,

[Formel: $H_2N\cdot C_6H_3(NH_2)\cdot As:As\cdot C_6H_3(NH_2)\cdot NH_2$]

640; *Frdl.* **12**, 823; vgl. BERTHEIM, *B.* **44**, 3093). — Das aus 3.4.3'.4'-Tetraamino-arsenobenzol durch Einw. von Rongalit erhaltene Salz gibt in wäßr. Lösung mit Kupferchlorid ein in Alkalien lösliches gelbrotes Pulver (H. F., D. R. P. 270257; *C.* **1914** I, 928; *Frdl.* **11**, 1065).

3.3'-Diamino-4.4'-bis-dimethylamino-arsenobenzol $C_{16}H_{22}N_4As_2 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_3(NH_2) \cdot As:As \cdot C_6H_3(NH_2) \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus 3-Nitro-4-dimethylamino-phenylarsonsäure durch Reduktion mit $Na_2S_2O_4$ in neutraler Lösung in Gegenwart von Magnesiumchlorid bei 50—60° (KARRER, *B.* **46**, 517). — $C_{16}H_{22}N_4As_2 + 4HCl$. Gelbliches Pulver. Leicht löslich in Wasser und Methanol.

2.4.2'.4'-Tetraamino-arsenobenzol $C_{12}H_{14}N_4As_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2.4-Dinitro-phenylarsonsäure durch Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure in Gegenwart von Jodwasserstoff bei 70—80° (KARRER, *B.* **47**, 2277, 2281). — Wurde nicht rein erhalten. Sehr zersetzlicher gelblicher Niederschlag (durch Auflösen des Zinnsalzes in Salzsäure und Zusatz von Eisessig und Äther). Zersetzt sich sofort in wäßr. Lösung unter Bildung von m-Phenylendiamin, Arsensäure, Arsenik und anderen Produkten. Löst sich in verd. Säuren und siedender konzentrierter Salzsäure ohne Zersetzung. Kuppelt mit Diazoverbindungen zu arsenhaltigen Azofarbstoffen. Gibt mit Nitrit in saurer Lösung einen rotbraunen Niederschlag.

NH2 NH2
H2N·⟨ ⟩·As:As·⟨ ⟩·NH2

3. Arsenoderivate der Triamine.

3.4.5.3'.4'.5'-Hexaamino-arsenobenzol $C_{12}H_{16}N_6As_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3.4.5-Triamino-phenylarsonsäure durch Erwärmen mit unterphosphoriger Säure in Wasser auf 30—40° (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 286854; *C.* **1915** II, 934; *Frdl.* **12**, 832). Aus 3.5-Dinitro-4-amino-phenylarsonsäure durch Reduktion mit Zink, Zinn oder Zinnchlorür in saurer Lösung oder durch Reduktion mit ca. der 12-fachen Gewichtsmenge $Na_2S_2O_4$ in Natronlauge und nachfolgendes Erwärmen mit Salzsäure (B. & S., D. R. P. 286855; *C.* **1915** II, 934; *Frdl.* **12**, 832). Aus 3.5.3'.5'-Tetranitro-4.4'-diamino-arsenobenzol durch Reduktion mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure (B. & S., D. R. P. 286854). — Unlöslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln (B. & S.). — Färbt sich an der Luft rasch dunkel (B. & S.). Löst sich in Sodalösung in Gegenwart von Kohlendioxyd; scheidet sich aus dieser Lösung nach einigen Minuten wieder ab (KARRER, *B.* **47**, 2282). Das Hydrochlorid liefert beim Erwärmen mit dem Hydrochlorid des 3.3'-Diamino-4.4'-dioxy-arsenobenzols in Wasser auf 80° das Hydrochlorid des 3.3'.4'.5'-Tetraamino-4-oxy-arsenobenzols; reagiert analog mit 3.5.3'.5'-Tetraamino-4.4'-bismethylamino-arsenobenzol (K., *B.* **49**, 1649; Höchster Farbw., D. R. P. 293040; *C.* **1916** II, 245; *Frdl.* **13**, 978). — Verwendung zur Darstellung von arsenhaltigen Azofarbstoffen: H. F., D. R. P. 278421; *C.* **1914** II, 966; *Frdl.* **12**, 824. — $C_{12}H_{16}N_6As_2 + 4HCl$ (K., *B.* **49**, 1649). Gelbgrünes Pulver. Leicht löslich in Wasser (B. & S.).

NH2 NH2
H2N·⟨ ⟩·As:As·⟨ ⟩·NH2
NH2 NH2

3.4.5.3'.5'-Pentaamino-4'-methylamino-arsenobenzol $C_{13}H_{18}N_6As_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus den Hydrochloriden des 3.4.5.3'.4'.5'-Hexaamino-arsenobenzols und des 3.5.3'.5'-Tetraamino-4.4'-bismethylamino-arsenobenzols in Wasser bei 70° (KARRER, *B.* **49**, 1649; Höchster Farbw., D. R. P. 293040; *C.* **1916** II, 245; *Frdl.* **13**, 978; Priv.-Mitt.). — Das Hydrochlorid gibt in Sodalösung bei Gegenwart von Kohlendioxyd eine beständige Lösung. — $C_{13}H_{18}N_6As_2 + 4HCl$ (K., *B.* **49**, 1650). Gelbliche Flocken (H. F.).

NH2 NH2
CH3·HN·⟨ ⟩·As:As·⟨ ⟩·NH2
NH2 NH2

3.5.3'.5'-Tetraamino-4.4'-bis-methylamino-arsenobenzol $C_{14}H_{20}N_6As_2 = CH_3 \cdot NH \cdot C_6H_2(NH_2)_2 \cdot As:As \cdot C_6H_2(NH_2)_2 \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Aus 3.5-Dinitro-4-methylnitramino-phenylarsonsäure durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 285572; *C.* **1915** II, 449; *Frdl.* **12**, 833), mit Zinkstaub und konz. Salzsäure in heißem Alkohol oder mit Zinnchlorür in siedender konzentrierter Salzsäure + Eisessig (B. & S., D. R. P. 286667; *C.* **1915** II, 770; *Frdl.* **12**, 835) oder mit unterphosphoriger Säure bei Gegenwart von Kaliumjodid in siedender Essigsäure (Höchster Farbw., D. R. P. 286432; *C.* **1915** II, 640; *Frdl.* **12**, 824). Aus 3.5-Dinitro-4-methylamino-phenylarsonsäure durch Reduktion mit $Na_2S_2O_4$ (B. & S., D. R. P. 286668; *C.* **1915** II, 771; *Frdl.* **12**, 837). Aus 3.5.3'.5'-Tetraamino-4.4'-bis-[α-methyl-hydrazino]-arsenobenzol durch Reduktion mit Zinnstaub und konz. Salzsäure in der Wärme (B. & S., D. R. P. 286668). Aus 3.5.3'.5'-Tetranitro-4.4'-bis-methylamino-arsenobenzol durch Reduktion mit Zinnstaub und konz. Salzsäure (B. & S., D. R. P. 286668). — F: ca. 95° (Zers.) (B. & S., D. R. P. 285572). Leicht löslich in Essigsäure und Aceton,

schwer in Alkohol, unlöslich in Wasser (B. & S., D. R. P. 285572). — Färbt sich an der Luft dunkel (B. & S., D. R. P. 285572). Löst sich in Alkalicarbonat- oder -dicarbonat-Lösungen bei Gegenwart von Kohlendioxyd; aus den Lösungen läßt sich durch Alkohol oder Aceton das betreffende carbamidsaure Salz (Arsalyt) abscheiden (B. & S., D. R. P. 269660; *C.* **1914** I, 592; *Frdl.* **11**, 1047; vgl. a. GIEMSA, *Münch. med. Wchschr.* **60** [1913], 1074; KARRER, *B.* **47**, 2278; HEFFTER, KEESER in A. HEFFTER, Handbuch der experimentellen Pharmakologie, Bd. III, 1. Hälfte [Berlin 1927], S. 516). Das Hydrochlorid liefert mit dem Hydrochlorid des 3.4.5.3'.4'.5'-Hexaamino-arsenobenzols in wäßr. Lösung beim Erwärmen auf 70° das Hydrochlorid des 3.4.5.3'.5'-Pentaamino-4'-methylamino-arsenobenzols (KARRER, *B.* **49**, 1649; Höchster Farbw., D. R. P. 293040; *C.* **1916** II, 245; *Frdl.* **13**, 978; Priv.-Mitt.). — $C_{14}H_{20}N_6As_2 + 4HCl$. Gelbgrünes Pulver. Sehr leicht löslich in Wasser (B. & S., D. R. P. 285572; vgl. H. F., D. R. P. 286432).

3.5.3'.5'-Tetraamino-4.4'-bis-dimethylamino-arsenobenzol $C_{16}H_{24}N_6As_2 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_2(NH_2)_2 \cdot As:As \cdot C_6H_2(NH_2)_2 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Durch Reduktion von 3.5-Dinitro-4-dimethylamino-phenylarsonsäure mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure bei Gegenwart von Kaliumjodid (Höchster Farbw., D. R. P. 294276; *C.* **1916** II, 780; *Frdl.* **13**, 977). — Hydrochlorid. Gelblich. Leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol, unlöslich in Äther und anderen organischen Lösungsmitteln. Unlöslich in Natronlauge.

3.5.3'.5'-Tetraamino-4.4'-bis-diäthylamino-arsenobenzol $C_{20}H_{32}N_6As_2 = (C_2H_5)_2N \cdot C_6H_2(NH_2)_2 \cdot As:As \cdot C_6H_2(NH_2)_2 \cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Durch Reduktion von 3.5-Dinitro-4-diäthylamino-phenylarsonsäure mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure bei Gegenwart von Kaliumjodid (Höchster Farbw., D. R. P. 294276; *C.* **1916** II, 780; *Frdl.* **13**, 978). — Hydrochlorid. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Äther und Benzol. Unlöslich in Natronlauge.

2.2'-Dichlor-3.5.3'.5'-tetraamino-4.4'-bis-methylamino-arsenobenzol $C_{14}H_{18}N_6Cl_2As_2 = CH_3 \cdot NH \cdot C_6HCl(NH_2)_2 \cdot As:As \cdot C_6HCl(NH_2)_2 \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Chlor-3.5-dinitro-4-methylnitramino-phenylarsonsäure durch Reduktion mit Zinn und konz. Salzsäure oder mit Zinkstaub und heißer wäßrig-alkoholischer Salzsäure (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 286669; *C.* **1915** II, 771; *Frdl.* **12**, 839). — Unlöslich in Wasser. — Färbt sich an der Luft schnell dunkel. Löslich in Natriumdicarbonat-Lösung bei Gegenwart von Kohlendioxyd; aus der Lösung wird durch Alkohol ein gelbbraunes Produkt abgeschieden (B. & S., D. R. P. 291317; *C.* **1916** I, 864; *Frdl.* **12**, 841). — Hydrochlorid. Gelbgrünes Pulver. Leicht löslich in Wasser (B. & S., D. R. P. 286669).

2.6.2'.6'-Tetrachlor-3.5.3'.5'-tetraamino-4.4'-bis-methylamino-arsenobenzol $C_{14}H_{16}N_6Cl_4As_2 = CH_3 \cdot NH \cdot C_6Cl_2(NH_2)_2 \cdot As:As \cdot C_6Cl_2(NH_2)_2 \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Aus 2.6-Dichlor-3.5-dinitro-4-methylnitramino-phenylarsonsäure durch Reduktion (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 291317; *C.* **1916** I, 864; *Frdl.* **12**, 841). — Gelbe Flocken. Zersetzt sich beim Erhitzen. Das Hydrochlorid löst sich in Natriumdicarbonat- oder Ammoniumdicarbonat-Lösung.

2.2'-Dibrom-3.5.3'.5'-tetraamino-4.4'-bis-methylamino-arsenobenzol $C_{14}H_{18}N_6Br_2As_2 = CH_3 \cdot NH \cdot C_6HBr(NH_2)_2 \cdot As:As \cdot C_6HBr(NH_2)_2 \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Brom-3.5-dinitro-4-methylnitramino-phenylarsonsäure durch Reduktion mit Zinnstaub und konz. Salzsäure (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 286669; *C.* **1915** II, 771; *Frdl.* **12**, 841). — Verfärbt sich rasch an der Luft. Unlöslich in Wasser. Das Hydrochlorid löst sich in Sodalösung (B. & S., D. R. P. 291317; *C.* **1916** I, 864; *Frdl.* **12**, 841). — Hydrochlorid. Gelbgrün. Leicht löslich in Wasser (B. & S., D. R. P. 286669).

4. Arsenoderivate der Tetraamine.

3.5.3'.5'-Tetraamino-2.4.2'.4'-tetrakis-methylamino-arsenobenzol $C_{16}H_{26}N_8As_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3.5-Dinitro-2-methylamino-4-methylnitramino-phenylarsonsäure durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 291317; *C.* **1916** I, 864; *Frdl.* **12**, 841). — Das Hydrochlorid löst sich in Sodalösung. — Hydrochlorid. Gelbe Flocken.

H₂N NH·CH₃ CH₃·HN NH₂
CH₃·HN·⟨ ⟩—As:As—⟨ ⟩·NH·CH₃
H₂N NH₂

E. Arsenoderivate der Oxy-amine, Oxy-amino-arseno-Verbindungen.

1. Derivate der Monooxy-Verbindungen.

2.2'-Diamino-3.3'-dioxy-arsenobenzol $C_{12}H_{12}O_2N_2As_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Nitro-3-oxy-phenylarsonsäure durch Reduktion mit $Na_2S_2O_4$ (Höchster Farbw., D. R. P. 256343; *C.* **1913** I, 758; *Frdl.* **11**, 1034).

HO NH₂ H₂N OH
$C_6H_3\cdot As:As\cdot C_6H_3$

3-Amino-4-oxy-benzolarsenomethan $C_7H_9ONAs_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Methylarsenmonoxyd und 3-Amino-4-oxy-phenylarsenoxyd unter Einw. von $Na_2S_2O_4$ in verd. Methanol (Höchster Farbw., D. R. P. 253226; *C.* **1912** II, 1995; *Frdl.* **11**, 1072). Aus Methylarsenmonoxyd und 3-Amino-4-oxy-phenylarsonsäure unter Einw. von Zinnchlorür und Salzsäure bei Gegenwart von Jodwasserstoffsäure in der Kälte (H. F.). Aus dem Dinatriumsalz der Methylarsonsäure und 3-Amino-4-oxy-phenylarsonsäure bei der Einw. von alkal. $Na_2S_2O_4$-Lösung (H. F.). — Gelbes Pulver. Löslich in verd. Salzsäure und in Natronlauge.

NH₂
$HO\cdot C_6H_3\cdot As:As\cdot CH_3$

3-Amino-4-oxy-arsenobenzol $C_{12}H_{11}ONAs_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Phenylarsenoxyd und 3-Amino-4-oxy-phenylarsenoxyd unter Einw. von $Na_2S_2O_4$-Lösung (Höchster Farbw., D. R. P. 251104; *C.* **1912** II, 1414; *Frdl.* **11**, 1071). Aus Phenylarsenoxyd in Benzol und 3-Amino-4-oxy-phenylarsin in alkoh. Salzsäure (H. F., D. R. P. 254187; *C.* **1913** I, 134; *Frdl.* **11**, 1070). — Blaßgelbes Pulver. Löslich in Alkohol und Aceton, unlöslich in Benzol, Chloroform und Wasser (H. F., D. R. P. 251104). — Hydrochlorid. Gelbliches Pulver. Löslich in Methanol, Alkohol und Wasser (H. F., D. R. P. 254187).

NH₂
$HO\cdot C_6H_3\cdot As:As\cdot C_6H_5$

3'.5'-Dichlor-3-amino-4.4'-dioxy-arsenobenzol $C_{12}H_9O_2NCl_2As_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3-Amino-4-oxy-phenylarsenoxyd und 3.5-Dichlor-4-oxy-phenylarsenoxyd bei der Einw. von $Na_2S_2O_4$ in wäßrig-methylalkoholischer Natronlauge (Höchster Farbw., D. R. P. 251104; *C.* **1913** I, 1414; *Frdl.* **11**, 1070). — Gelbes Pulver. Sehr leicht löslich in Äther, löslich in Methanol, Alkohol und Aceton, unlöslich in Wasser; löslich in verd. Salzsäure, Natronlauge, Sodalösung, sehr schwer löslich in Natriumdicarbonat-Lösung.

NH₂ Cl
$HO\cdot C_6H_3\cdot As:As\cdot C_6H_2\cdot OH$
Cl

3.4'-Diamino-4-oxy-arsenobenzol $C_{12}H_{12}ON_2As_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Amino-phenylarsonsäure und 3-Amino-4-oxy-phenylarsonsäure unter Einw. von Zinnchlorür und Salzsäure bei Gegenwart von Jodwasserstoffsäure in der Kälte (Höchster Farbw., D. R. P. 251104; *C.* **1912** II, 1414; *Frdl.* **11**, 1071). Aus 4-Amino-phenylarsenoxyd und 3-Amino-4-oxy-phenylarsonsäure unter Einw. von Zinnchlorür und alkoh. Salzsäure bei Gegenwart von Jodwasserstoffsäure bei —10° (H. F.). — $C_{12}H_{12}ON_2As_2+2HCl$. Gelber, mikrokrystallinischer Niederschlag. Löslich in Wasser, sehr schwer löslich in organischen Lösungsmitteln.

NH₂
$HO\cdot C_6H_3\cdot As:As\cdot C_6H_4\cdot NH_2$

3-Amino-4'-[carboxymethyl-amino]-4-oxy-arsenobenzol $C_{14}H_{14}O_3N_2As_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus [4-(Carboxymethyl-amino)-phenyl]-dichlorarsin und 3-Amino-4-oxy-phenylarsenoxyd unter Einw. von $Na_2S_2O_4$ in wäßrig-methylalkoholischer Natronlauge (Höchster Farbw., D. R. P. 251104; *C.* **1912** II, 1414; *Frdl.* **11**, 1071). Aus [4-(Carboxymethyl-amino)-phenyl]-dichlorarsin und 3-Amino-4-oxy-phenylarsin in wäßrig-methylalkoholischer Salzsäure (H. F., D. R. P. 254187; *C.* **1913** I, 134; *Frdl.* **11**, 1070). Aus Phenylglycin-arsonsäure-(4) und 3-Amino-4-oxy-phenylarsin unter Einw. von Schwefeldioxyd bei Gegenwart von Jodwasserstoff in saurer Lösung (H. F., D. R. P. 254187). — Gelbes Pulver. Färbt sich bei ca. 120° dunkel, ist bei 150° vollständig zersetzt (H. F., D. R. P. 254187). Unlöslich in Wasser und Alkohol; löslich in Salzsäure, Natronlauge und Sodalösung (H. F., D. R. P. 254187).

NH₂
$HO_2C\cdot CH_2\cdot HN\cdot C_6H_4\cdot As:As\cdot C_6H_3\cdot OH$

3.3'.4'.5'-Tetraamino-4-oxy-arsenobenzol $C_{12}H_{14}ON_4As_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus den Hydrochloriden des 3.4.5.3'.4'.5'-Hexaamino-arsenobenzols und des 3.3'-Diamino-4.4'-dioxy-arsenobenzols in wäßr. Lösung bei 80° (KARRER, *B.* **49**, 1649; Höchster Farbw., D. R. P. 293040; *C.* **1916** II, 245; *Frdl.* **13**, 978; Priv.-Mitt.). — $C_{12}H_{14}ON_4As_2+3HCl+3H_2O$. Hellgelbe Flocken. Leicht löslich in verd. Salzsäure; löslich in Natronlauge und Natriumdicarbonat-Lösung.

NH₂ NH₂
$H_2N\cdot C_6H_2\cdot As:As\cdot C_6H_3\cdot OH$
NH₂

3.3'-Diamino-4.4'-dioxy-arsenobenzol, Base des Salvarsans (Arsphenamins) $C_{12}H_{12}O_2N_2As_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3-Nitro-4-oxy-phenylarsenoxyd durch Reduktion mit unterphosphoriger Säure bei Gegenwart von Kaliumjodid in heißer Essigsäure (Höchster Farbw., D. R. P. 271894; *C.* **1914** I, 1319; *Frdl.* **11**, 1041). Aus 3-Amino-4-oxy-phenylarsenoxyd durch Reduktion mit $Na_2S_2O_4$ in wäßr. Lösung oder mit Zinnchlorür und Salzsäure oder mit Natriumamalgam in Essigsäure (EHRLICH, BERTHEIM, *B.* **45**, 761; vgl. H. F., D. R. P. 270258; *C.* **1914** I, 928; *Frdl.* **11**, 1066). Aus 3-Amino-4-oxy-phenylarsenoxyd und 3-Amino-4-oxy-phenylarsin in saurer Lösung (H. F., D. R. P. 254187; *C.* **1913** I, 134; *Frdl.* **11**, 1069). Zur Bildung aus 3.3'-Dinitro-4.4'-dioxy-arsenobenzol bei der Reduktion mit unterphosphoriger Säure bezw. phosphoriger Säure und Kaliumjodid in Essigsäure vgl. H. F., D. R. P. 271894; vgl. dagegen FARGHER, PYMAN, *Soc.* **117**, 377. Ein Kupfersalz entsteht bei der Reduktion von 3-Amino-4-oxy-phenylarsonsäure mit $Na_2S_2O_4$ in wäßr. Lösung bei Gegenwart von Kupferchlorid bei 50° (E., B., *B.* **45**, 1642; H. F., D. R. P. 270258; *C.* **1914** I, 928; *Frdl.* **11**, 1066). — *Darst.* Man fügt eine Lösung von 197 g 3-Nitro-4-oxy-phenylarsonsäure in 135 cm^3 10n-Natronlauge und 4,5 l Wasser zu einem Gemisch von 513 g Magnesiumchlorid und 2950 g 80%igem $Na_2S_2O_4$ in 13 l Wasser und erwärmt unter Rühren auf 55—60° (EHRLICH, BERTHEIM, *B.* **45**, 761; vgl. Höchster Farbw., D. R. P. 224953; *C.* **1910** II, 701; *Frdl.* **10**, 1238; KOBER, *Am. Soc.* **41**, 445)[1]); zur Überführung in das Dihydrochlorid (Salvarsan) löst man das rohe 3.3'-Diamino-4.4'-dioxy-arsenobenzol in Methanol, fügt die berechnete Menge methylalkoholische Salzsäure (0,75 Mol HCl) zu und fällt mit stark gekühltem Äther (E., B.); das Dihydrochlorid entsteht auch, wenn man das rohe 3.3'-Diamino-4.4'-dioxy-arsenobenzol in Natronlauge löst und mit Salzsäure bei 0° fällt (K.). — Gelbes Pulver. Löslich in verd. Salzsäure und Natronlauge, schwer löslich in Sodalösung, unlöslich in Natriumdicarbonat-Lösung (E., B.; H. F., D. R. P. 224953).

Chemisches und physiologisches Verhalten. Zur Einw. von Luft vgl. EHRLICH, BERTHEIM, *B.* **45**, 764; MASCHMANN, *B.* **59**, 1142. Das Hydrochlorid liefert bei der Oxydation mit Jodlösung (GAEBEL, *Ar.* **249**, 242; E., B.) oder mit Wasserstoffperoxyd in alkal. Lösung (E., B.; Höchster Farbw., D. R. P. 224953; *C.* **1910** II, 701; *Frdl.* **10**, 1238) 3-Amino-4-oxy-phenylarsonsäure. Gibt mit Benzaldehyd-sulfonsäure-(3) in neutraler wäßriger Lösung ein in Wasser lösliches Kondensationsprodukt (BART, D. R. P. 272035; *C.* **1914** I, 1384; *Frdl.* **11**, 1060). Das Hydrochlorid liefert mit dem Hydrochlorid des 3.4.5.3'.4'.5'-Hexaamino-arsenobenzols in wäßr. Lösung beim Erwärmen auf 80° das Hydrochlorid des 3.3'.4'.5'-Tetraamino-4-oxy-arsenobenzols (KARRER, *B.* **49**, 1649; H. F., D. R. P. 293040; *C.* **1916** II, 245; *Frdl.* **13**, 978; Priv.-Mitt.). — Über die physiologische Wirkung und die Umwandlung von Salvarsan im Organismus vgl. A. HEFFTER, E. KEESER in A. HEFFTER, Handbuch der experimentellen Pharmakologie, Bd. III, 1. Hälfte [Berlin 1927], S. 516—532.

Analytisches. Eine Lösung von 4-Dimethylamino-benzaldehyd in verd. Salzsäure gibt mit Salvarsan-Lösung eine orangerote Färbung und einen orangefarbenen Niederschlag; bei Gegenwart von Sublimat wird die Reaktion noch schärfer und ist dann zum Nachweis von Salvarsan in Geweben geeignet (EHRLICH, BERTHEIM, *B.* **45**, 764). Diazotiertes Salvarsan gibt mit Resorcin in Sodalösung einen roten Farbstoff (ABELIN, *C.* **1911** II, 55). — Titration mit Jodlösung: GAEBEL, *Ar.* **249**, 56, 241; E., B., *B.* **45**, 765. — Zur Prüfung von Salvarsan auf Reinheit vgl. Deutsches Arzneibuch, 6. Ausgabe [Berlin 1926], S. 595.

Salze der Salvarsan-Base. Dihydrochlorid, Salvarsan, Arsphenamin. Zum Krystallwasser- bezw. Krystallmethanol-Gehalt vgl. EHRLICH, BERTHEIM, *B.* **45**, 763; GAEBEL, *Ar.* **249**, 241; KOBER, *Am. Soc.* **41**, 443; FARGHER, PYMAN, *Soc.* **117**, 370; G. W. RAIZISS, J. L. GAVRON, Organic Arsenical Compounds [New York 1923], S. 181; vgl. a. LARSEN, *C.* **1931** I, 3586. Blaßgelber (E., B.) oder grauer Niederschlag (K.). Zersetzt sich je nach der Schnelligkeit des Erhitzens bei 185—195° (E., B.; vgl. F., P., *Soc.* **117**, 376). Leicht löslich in Wasser, Methanol und Glycerin, schwer in Alkohol, sehr schwer in Äther, Eisessig und Aceton (E., B.). Sehr schwer löslich in konz. Salzsäure (E., B.). Zersetzt sich in Lösung (E., B.; vgl. F., P., *Soc.* **117**, 376). Physiologische Wirkung und Umwandlung im Organismus s. o. — Sulfat. Sehr schwer löslich in Wasser (E., B.). — Zur Konstitution der Verbindungen von Salvarsan mit Metallsalzen vgl. EHRLICH, KARRER, *B.* **48**, 1634; KARRER, *B.* **52**, 2319; BINZ, BAUSCH, URBSCHAT, *Z. ang. Ch.* **38**, 740. — Über eine additionelle Verbindung von Salvarsan mit 1 Mol Kupferchlorür vgl. Höchster Farbw., D. R. P. 270253; *C.* **1914** I, 929; *Frdl.* **11**, 1064. — $C_{12}H_{12}O_2N_2As_2 + 2HCl + CuCl_2$. Orangegelbes bis rotes Pulver. Mäßig löslich in Wasser, leichter in Glycerin (E., K.; H. F.,

[1]) Über Nebenprodukte, die bei der Reduktion von 3-Nitro-4-oxy-phenylarsonsäure mit $Na_2S_2O_4$ auftreten, vgl. nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks (1. I. 1920) z. B. FARGHER, PYMAN, *Soc.* **117**, 372; KING, *Soc.* **119**, 1108, 1415; CHRISTIANSEN, NORTON, SHOHAN, *Am. Soc.* **47**, 2720.

D. R. P. 270253). — $C_{12}H_{12}O_2N_2As_2 + 2HCl + 2CuCl_2$ (E., K.). — Über additionelle Verbindungen mit Silberhalogeniden vgl. DANYSZ, *C. r.* **158**, 200. — $C_{12}H_{12}O_2N_2As_2 + 2HCl + AgNO_3$ (E., K.). Braungelbes Pulver. Sehr leicht löslich in Wasser und Methanol (H. F.). — $C_{12}H_{12}O_2N_2As_2 + 2HCl + 2AgNO_3$. Brauner Niederschlag. Leicht löslich in Wasser und Methanol (E., K.; H. F.). — Über „Silbersalvarsan" vgl. W. KOLLE, H. HETSCH, Die experimentelle Bakteriologie und die Infektionskrankheiten, 5. Aufl. [Berlin-Wien 1919], S. 914; KOLLE, *C.* **1919** I, 116; K., RITZ, *C.* **1919** III, 70; BINZ, *C.* **1919** IV, 37; BINZ, BAUER, HALLSTEIN, *B.* **53**, 416; BINZ, BAUSCH, URBSCHAT, *Z. ang. Ch.* **38**, 740; Deutsches Arzneibuch, 6. Ausgabe [Berlin 1926], S. 599. — Über eine additionelle Verbindung von Salvarsan mit Quecksilberchlorid vgl. E., K.; H. F., D. R. P. 270253. — Über additionelle Verbindungen mit Goldchlorid und mit Platinchlorid vgl. E., K.; H. F., D. R. P. 268220; *C.* **1914** I, 204; *Frdl.* **11**, 1062. — Über eine additionelle Verbindung mit 1 Mol Silbernitrat und 1 Mol Goldchlorid vgl. H. F., D. R. P. 270253. — $2C_{12}H_{12}O_2N_2As_2 + 2H_2SO_4 + AgBr + SbO$[1]) (Luargol). Physiologische Wirkung: DANYSZ, *C. r.* **159**, 452; RENAULT, FOURNIER, GUÉNOT, *C. r.* **161**, 685; DALIMIER, LÉVY-FRANCKEL, *C. r.* **162**, 440. Über Präparate, die 3.3'-Diamino-4.4'-dioxy-arsenobenzol enthalten, vgl. SCHINDLER, D. R. P. 260527; *C.* **1913** II, 110; DERING, D. R. P. 261542; *C.* **1913** II, 194; *Frdl.* **11**, 1060; Höchster Farbw., D. R. P. 264266; *C.* **1913** II, 1182; *Frdl.* **11**, 1059.

3.3'-Bis-methylamino-4.4'-dioxy-arsenobenzol $C_{14}H_{16}O_2N_2As_2 = CH_3 \cdot NH \cdot C_6H_3(OH) \cdot As{:}As \cdot C_6H_3(OH) \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Durch Reduktion von 3-Methylamino-4-oxy-phenylarsonsäure mit $Na_2S_2O_4$ bei Gegenwart von Magnesiumchlorid in neutraler Lösung bei ca. 50° (BERTHEIM, *B.* **45**, 2132). — Dihydrochlorid. Graues oder gelbliches mikrokrystallinisches Pulver. Gibt mit 4-Dimethylamino-benzaldehyd in Salzsäure eine orangebraune Färbung. Physiologische Wirkung: B., *B.* **45**, 2135.

3.3'-Bis-dimethylamino-4.4'-dioxy-arsenobenzol $C_{16}H_{20}O_2N_2As_2 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_3(OH) \cdot As{:}As \cdot C_6H_3(OH) \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus 3-Dimethylamino-4-oxy-phenylarsonsäure durch Reduktion mit $Na_2S_2O_4$ bei Gegenwart von Magnesiumchlorid in neutraler Lösung bei ca. 50° (BERTHEIM, *B.* **45**, 2133). — Dihydrochlorid. Gelbliches Pulver. Leicht löslich in Wasser, löslich in Methanol. Physiologische Wirkung: B., *B.* **45**, 2135.

Bis-hydroxymethylat des 3.3'-Bis-dimethylamino-4.4'-dioxy-arsenobenzols $C_{18}H_{28}O_4N_2As_2 = HO \cdot N(CH_3)_3 \cdot C_6H_3(OH) \cdot As{:}As \cdot C_6H_3(OH) \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$. *B.* Aus dem Hydroxymethylat der 3-Dimethylamino-4-oxy-phenylarsonsäure durch Reduktion mit $Na_2S_2O_4$ bei Zimmertemperatur (BERTHEIM, *B.* **45**, 2135). — Hellgelbes Pulver. Unlöslich in Wasser. Leicht löslich in Natronlauge und verd. Salzsäure. — Physiologische Wirkung: B.

„3.3'-Diamino-4.4'-dioxy-arsenobenzol-N-formaldehydsulfoxylsäure" $C_{13}H_{14}O_4N_2SAs_2 = H_2N \cdot C_6H_3(OH) \cdot As{:}As \cdot C_6H_3(OH) \cdot NH \cdot CH_2 \cdot SO_2H$. Das Natriumsalz ist der Hauptbestandteil des Neosalvarsans; vgl. darüber EHRLICH, *Ch. Z.* **36**, 424, 637; LEHMANN, *C.* **1912** II, 750; BINZ, *Z. ang. Ch.* **33**, 266; BINZ, BAUER, *Z. ang. Ch.* **34**, 261; RAIZISS, FALCOV, *J. biol. Chem.* **46**, 209; JURIST, CHRISTIANSEN, *Am. Soc.* **50**, 191. — *B.* Neosalvarsan-Präparate entstehen: aus dem Dihydrochlorid des 3.3'-Diamino-4.4'-dioxy-arsenobenzols durch Einw. von Rongalit und Natriumcarbonat-Lösung bei Zimmertemperatur (Höchster Farbw., D. R. P. 245756; *C.* **1912** I, 1522; *Frdl.* **10**, 1250; H. F., D. R. P. 260235; *C.* **1913** II, 105; *Frdl.* **11**, 1054). Aus 3.3'-Dinitro-4.4'-dioxy-arsenobenzol durch Erwärmen mit Rongalit und Natronlauge auf dem Wasserbad (H. F., D. R. P. 271893; *C.* **1914** I, 1319; *Frdl.* **11**, 1056). Aus 3-Nitro-4-oxy-phenylarsenoxyd oder 3-Amino-4-oxy-phenylarsenoxyd durch Erwärmen mit Rongalit und Natronlauge (H. F., D. R. P. 264014; *C.* **1913** II, 1182; *Frdl.* **11**, 1055). Aus 3-Nitro-4-oxy-phenylarsonsäure oder 3-Amino-4-oxy-phenylarsonsäure durch Erwärmen mit Rongalit in neutraler Lösung (H. F., D. R. P. 263460; *C.* **1913** II, 831; *Frdl.* **11**, 1054). — Orangerot. Schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol, Äther und Benzol (H. F., D. R. P. 245756). — Über die physiologische Wirkung und die Umwandlung von Neosalvarsan im Organismus vgl. A. HEFFTER, E. KEESER in A. HEFFTER, Handbuch der experimentellen Pharmakologie, Bd. III, 1. Hälfte [Berlin 1927], S. 517 ff. — Über additionelle Verbindungen mit Metallsalzen vgl. H. F., D. R. P. 268221; *C.* **1914** I, 204; *Frdl.* **11**, 1062.

„3.3'-Diamino-4.4'-dioxy-arsenobenzol-N.N'-bis-formaldehydsulfoxylsäure" $C_{14}H_{16}O_6N_2S_2As_2 = HO_2S \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_3(OH) \cdot As{:}As \cdot C_6H_3(OH) \cdot NH \cdot CH_2 \cdot SO_2H$. *B.* Aus 3.3'-Diamino-4.4'-dioxy-arsenobenzol durch Einw. von Rongalit in wäßr. Lösung in der Wärme (Höchster Farbw., D. R. P. 245756; *C.* **1912** I, 1522; *Frdl.* **10**, 1250). Über 3.3'-Diamino-4.4'-dioxy-arsenobenzol-N.N'-bis-formaldehydsulfoxylsäure als Bestandteil des Neosalvarsans vgl. die im vorangehenden Artikel zitierte Literatur. — Orangerot. Schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol, Äther und Benzol.

[1]) Oder um 1 H-Atom ärmere Formel? (Beilstein-Redaktion).

3.3'-Diamino-4.4'-dioxy-arsenobenzol-N-methylensulfonsäure $C_{13}H_{14}O_5N_2SAs_2$ = $H_2N \cdot C_6H_3(OH) \cdot As:As \cdot C_6H_3(OH) \cdot NH \cdot CH_2 \cdot SO_3H$. Zur Zusammensetzung und Einheitlichkeit vgl. BINZ, BAUER, *Z. ang. Ch.* **34**, 261; VOEGTLIN, JOHNSON, *Am. Soc.* **44**, 2575; NEWBERY, PHILLIPS, *Soc.* **1928**, 116. — *B.* Aus 1 Teil 3.3'-Diamino-4.4'-dioxy-arsenobenzol durch Erwärmen mit 0,3 Tln. 40%iger Formaldehyd-Lösung und 1 Tl. 40%iger $NaHSO_3$-Lösung in 3 Tln. Wasser (Höchster Farbwerke, D. R. P. 249726; *C.* **1912** II, 654; *Frdl.* **10**, 1248). — Orangerotes Pulver. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther und Benzol. Leicht löslich in Alkalien, unlöslich in Säuren. — Zersetzt sich beim Erhitzen unter Abspaltung von schwefliger Säure. — Natriumsalz, Sulfarsenol. Rotbraun. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

3-Amino-3'-[carboxymethyl-amino]-4.4'-dioxy-arsenobenzol, 3.3'-Diamino-4.4'-dioxy-arsenobenzol-N-essigsäure $C_{14}H_{14}O_4N_2As_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3.3'-Diamino-4.4'-dioxy-arsenobenzol durch Erwärmen mit 2 Mol Chloressigsäure oder 2 Mol Bromessigsäure in verd. Methanol unter Luftausschluß auf 60—65° (Höchster Farbw., D. R. P. 250745; *C.* **1912** II, 1244; *Frdl.* **11**, 1057, 1058). Aus 3.3'-Diamino-4.4'-dioxy-arsenobenzol durch Erwärmen mit 2 Mol chloressigsaurem Natrium bei Gegenwart von Kaliumjodid in wäßrig-methylalkoholischer Natronlauge unter Luftausschluß auf 60—65° (H. F.). — Gelbes Pulver. Unlöslich in fast allen organischen Lösungsmitteln; leicht löslich in Alkalien und Säuren. — Ammonium-, Natrium- und Kaliumsalz sind gelbbraune Pulver, die sich in Wasser mit neutraler Reaktion leicht lösen.

[Formel: NH_2 / $NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$; HO·⟨⟩·As:As·⟨⟩·OH]

3.3'-Bis-[carboxymethyl-amino]-4.4'-dioxy-arsenobenzol, 3.3'-Diamino-4.4'-dioxy-arsenobenzol-N.N'-diessigsäure, 4.4'-Dioxy-arsenobenzol-3.3'-diglycin $C_{16}H_{16}O_6N_2As_2$ = $HO_2C \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_3(OH) \cdot As:As \cdot C_6H_3(OH) \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 3.3'-Diamino-4.4'-dioxy-arsenobenzol durch Erwärmen mit 4 Mol Bromessigsäure in verd. Methanol in einer Stickstoff-Atmosphäre auf 60—65° (Höchster Farbw., D. R. P. 250745; *C.* **1912** II, 1244; *Frdl.* **11**, 1058; vgl. a. G. W. RAIZISS, J. L. GAVRON, Organic Arsenical Compounds [New York 1923], S. 200). Aus 3-Amino-3'-[carboxymethyl-amino]-4.4'-dioxy-arsenobenzol durch Erwärmen mit 2 Mol Bromessigsäure in wäßr. Lösung auf 60—65° (H. F.). — Gelbes Pulver. Unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther; leicht löslich in Natronlauge, Natriumcarbonat- und -dicarbonat-Lösung sowie in methylalkoholischer Salzsäure (R., G.). — Dinatriumsalz. Gelbbraun. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Aceton.

3-Amino-3'-[α-carboxy-äthylamino]-4.4'-dioxy-arsenobenzol $C_{15}H_{16}O_4N_2As_2$ = $H_2N \cdot C_6H_3(OH) \cdot As:As \cdot C_6H_3(OH) \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Aus 3.3'-Diamino-4.4'-dioxy-arsenobenzol durch Erwärmen mit 2 Mol α-Brom-propionsäure in verd. Methanol auf 60—65° (Höchster Farbw., D. R. P. 250745; *C.* **1912** II, 1244; *Frdl.* **11**, 1058). — Gelb. Unlöslich in fast allen organischen Lösungsmitteln; löslich in Alkalien und Salzsäure. — Natriumsalz. Gelbes Pulver. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

4.4'-Diamino-3.3'-dioxy-arsenobenzol $C_{12}H_{12}O_2N_2As_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus [Phenol-arsonsäure-(5)]-⟨2azo1⟩-naphthol-(2) (S. 498) durch Reduktion mit $Na_2S_2O_4$ in alkal. Lösung in Gegenwart von Natriumacetat zuerst bei 35—38°, dann (nach Ausfällung der Nebenprodukte durch Kohlensäure) bei 65—70° (BENDA, *B.* **44**, 3579; Höchster Farbw., D. R. P. 244789; *C.* **1912** I, 1065; *Frdl.* **10**, 1239). Aus 4-Amino-3-oxy-phenylarsonsäure durch Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure bei Gegenwart von Jodwasserstoffsäure (B.) oder mit $Na_2S_2O_4$ in neutraler (B.) oder alkal. Lösung (H. F., D. R. P. 244790; *C.* **1912** I, 1065; *Frdl.* **10**, 1240). — Gelbe, an der Luft unbeständige Flocken. Kaum löslich in Wasser. Leicht löslich in verd. Salzsäure und Alkalilauge. — Gibt mit salpetriger Säure eine intensiv gelbe Diazoverbindung, die mit 8-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(5) in sodaalkalischer Lösung eine blaue Färbung gibt (B.; H. F., D. R. P. 244789). — Hydrochlorid. Gelbliches Pulver. Leicht löslich in Wasser (B.; H. F.). — $C_{12}H_{12}O_2N_2As_2 + H_2SO_4$. Schwer löslich (B.; H. F.).

[Formel: HO / OH; H_2N·⟨⟩·As:As·⟨⟩·NH_2]

5.5'-Dichlor-4.4'-diamino-3.3'-dioxy-arsenobenzol $C_{12}H_{10}O_2N_2Cl_2As_2$, s. nebenstehende Formel. Vgl. den Artikel 3.5-Dichlor-4-amino-phenylarsonsäure, S. 482.

[Formel: HO / OH; H_2N·⟨⟩·As:As·⟨⟩·NH_2; Cl / Cl]

4.4'-Diamino-2.2'-dioxy-arsenobenzol $C_{12}H_{12}O_2N_2As_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Amino-2-oxy-phenylarsonsäure durch Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure (D: 1,19) + Eisessig bei Gegenwart von Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) bei —5° (BAUER, *B.* **48**, 1581). — Gelb. Löslich in Natronlauge mit gelber Farbe. — Hydrochlorid. Hellgelb. Löslich in Wasser. — Sulfat. Schwer löslich.

[Formel: OH / OH; H_2N·⟨⟩·As:As·⟨⟩·NH_2]

4.4'-Bis-carbäthoxyamino-2.2'-dioxy-arsenobenzol $C_{18}H_{20}O_6N_2As_2 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot NH \cdot C_6H_3(OH) \cdot As:As \cdot C_6H_3(OH) \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4-Carbäthoxyamino-2-oxy-phenylarsonsäure durch Reduktion mit unterphosphoriger Säure in Gegenwart von Kaliumjodid in Methanol (BAUER, *B.* **48**, 1381). — Gelb.

5.5'-Diamino-2.2'-dioxy-arsenobenzol $C_{12}H_{12}O_2N_2As_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5-Nitro-2-oxy-phenylarsonsäure durch Reduktion mit $Na_2S_2O_4$ (BENDA, *B.* **44**, 3296). — Gelbliches Pulver. — Kondensiert sich mit Benzaldehyd-sulfonsäure-(3) in alkal. Lösung zu einem in Wasser löslichen Produkt (BART, D. R. P. 272035; *C.* **1914** I, 1384; *Frdl.* **11**, 1060). Gibt mit p-Xylenol in Gegenwart eines Oxydationsmittels in alkal. Lösung eine kornblumenblaue Färbung (BE.).

HO OH
·As:As·
NH2 NH2

6.6'-Diamino-3.3'-dioxy-arsenobenzol $C_{12}H_{12}O_2N_2As_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 6-Nitro-3-oxy-phenylarsonsäure durch Reduktion mit $Na_2S_2O_4$ (Höchster Farbw., D. R. P. 261643; *C.* **1913** II, 195; *Frdl.* **11**, 1035).

HO OH
·As:As·
NH2 NH2

3.5.3'.5'-Tetraamino-4.4'-dioxy-arsenobenzol $C_{12}H_{14}O_2N_4As_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3.5-Dinitro-4-oxy-phenylarsonsäure durch Reduktion mit überschüssigem $Na_2S_2O_4$ (Höchster Farbw., D. R. P. 224953; *C.* **1910** II, 701; *Frdl.* **10**, 1238) oder mit unterphosphoriger Säure bei Gegenwart von Kaliumjodid in siedender Essigsäure (H. F., D. R. P. 286432; *C.* **1915** II, 640; *Frdl.* **12**, 824). — Hellgelbes Pulver. Zersetzt sich bei 155—157° (H. F., D. R. P. 224953). Unlöslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln; leicht löslich in Alkalien und verd. Salzsäure (H. F., D. R. P. 224953). — Verwendung zur Darstellung von arsenhaltigen Azofarbstoffen: H. F., D. R. P. 278421; *C.* **1914** II, 966; *Frdl.* **12**, 824. — Hydrochlorid. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in konz. Salzsäure.

H2N NH2
HO· ·As·As· ·OH
H2N NH2

5.5'-Diamino-4.4'-dioxy-3.3'-dimethyl-arsenobenzol $C_{14}H_{16}O_2N_2As_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5-Nitro-4-oxy-3-methyl-phenylarsonsäure durch Reduktion mit $Na_2S_2O_4$ (FARGHER, *Soc.* **115**, 990; vgl. a. Höchster Farbw., D. R. P. 224953; *C.* **1910** II, 701; *Frdl.* **10**, 1237). — Fahlgelbes Pulver. F: 165—167° (Zers.) (H. F.). Schwer löslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln (H. F.). — $C_{14}H_{16}O_2N_2As_2 + 2HCl + 2H_2O$. Gelbliches Krystallpulver. Leicht löslich in Wasser und Methanol, schwerer in Alkohol, unlöslich in Äther und Aceton (F.).

CH3 CH3
HO· ·As:As· ·OH
H2N NH2

x.x-Diamino-4.4'-dioxy-1.1'-arsenonaphthalin $C_{20}H_{16}O_2N_2As_2 = H_2N \cdot C_{10}H_5(OH) \cdot As:As \cdot C_{10}H_5(OH) \cdot NH_2$. *B.* Aus [4-Oxy-naphthyl-(1)]-arsonsäure durch Nitrieren und Reduzieren der (nicht rein isolierten) [x-Nitro-4-oxy-naphthyl-(1)]-arsonsäure mit Zinnchlorür und methylalkoholischer Salzsäure auf dem Wasserbad (ANDREJEW, Ж. **45**, 1984; *C.* **1914** I, 1658). — $C_{20}H_{16}O_2N_2As_2 + 2HCl$. Braungelbes Pulver. Wird von Wasser und Alkohol hydrolysiert.

2. Derivate der Dioxy-Verbindungen.

5.5'-Diamino-2.4.2'.4'-tetraoxy-arsenobenzol $C_{12}H_{12}O_4N_2As_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5-Nitro-2.4-dioxy-phenylarsonsäure durch Reduktion mit Zinnchlorür und wäßr.-alkoholischer Salzsäure und folgenden Zusatz von konz. Salzsäure, Eisessig und etwas Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) (BAUER, *B.* **48**, 518). Aus 5-Amino-2.4-dioxy-phenylarsonsäure durch Reduktion mit unterphosphoriger Säure in Gegenwart von Jodwasserstoffsäure (B.). — Oxydiert sich in alkal. Lösung an der Luft. — Hydrochlorid. Dunkelgelbes Pulver. Leicht löslich in Wasser.

H2N NH2
HO· ·As:As· ·OH
OH OH

5.5'-Diamino-4.4'-dioxy-2.2'-dimethoxy-arsenobenzol $C_{14}H_{16}O_4N_2As_2 = H_2N \cdot C_6H_2(OH)(O \cdot CH_3) \cdot As:As \cdot C_6H_2(OH)(O \cdot CH_3) \cdot NH_2$. *B.* Aus 5-Amino-4-oxy-2-methoxy-phenylarsonsäure durch Reduktion mit unterphosphoriger Säure bei Gegenwart von Kaliumjodid (BAUER, *B.* **48**, 522). — Das Hydrochlorid liefert beim Kochen mit Wasser 4-Amino-resorcin-1-methyläther. — Unterphosphorigsaures Salz. Gelbes Pulver. Leicht löslich in Wasser.

5.5'-Bis-acetamino-2.4.2'.4'-tetraoxy-arsenobenzol $C_{16}H_{16}O_6N_2As_2 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_2(OH)_2 \cdot As:As \cdot C_6H_2(OH)_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 5-Acetamino-2.4-dioxy-phenylarsonsäure durch Reduktion mit unterphosphoriger Säure in Gegenwart von Jodwasserstoffsäure (BAUER, *B.* **48**, 519). — Gelbes Pulver. Unlöslich in Wasser; leicht löslich in Natronlauge.

3.5.3'.5'-Tetraamino-2.4.2'.4'-tetraoxy-arsenobenzol $C_{12}H_{14}O_4N_4As_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Tetrahydrochlorid entsteht, wenn man 3.5-Dinitro-2.4-dioxy-phenylarsonsäure mit Zinnchlorür und Salzsäure reduziert und zu der Reaktionslösung etwas Kaliumjodid in konz. Salzsäure zusetzt (BAUER, *B.* **48**, 519). — Die alkal. Lösung färbt sich an der Luft blau. Das Tetrahydrochlorid liefert beim Kochen mit Wasser 2.4-Diamino-resorcin. Einw. von salpetriger Säure in salzsaurer und essigsaurer Lösung: B., *B.* **48**, 512. — Tetrahydrochlorid. Mattgelbes Pulver. Löslich in Wasser mit dunkelgelber, in verd. Salzsäure mit hellgelber Farbe.

(Formel: H_2N, OH / HO·C₆H·As:As·C₆H·OH / H_2N … HO, NH_2 / OH / NH_2)

F. Arsenoderivate der Oxy-amino-carbonsäuren.

5.5'-Diamino-4.4'-dioxy-arsenobenzol-dicarbonsäure-(2.2') $C_{14}H_{12}O_6N_2As_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5-Nitro-4-oxy-2-carboxy-phenylarsonsäure durch Kochen mit 25%-iger unterphosphoriger Säure und Eisessig und nachfolgendes Behandeln mit Kaliumjodid (KARRER, *B.* **48**, 1063). — Hellgelb. Leicht löslich in Natronlauge, Sodalösung und Natriumdicarbonat-Lösung, sehr schwer in Salzsäure. — Liefert beim Erhitzen mit Wasser und etwas Natriumacetat im Rohr auf 100° 4-Amino-3-oxy-benzoesäure. Gibt mit 4-Dimethylamino-benzaldehyd ein rotes Kondensationsprodukt.

G. Arsenoderivate der Amino-hydrazine.

3.5.3'.5'-Tetraamino-4.4'-bis-[α-methyl-hydrazino]-arsenobenzol $C_{14}H_{22}N_8As_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3.5-Dinitro-4-methyl-nitramino-phenylarsonsäure durch Reduktion mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure bei höchstens 50° (BOEHRINGER & SÖHNE, D. R. P. 285573; *C.* **1915** II, 639; *Frdl.* **12**, 839). — F: 102—105° (Zers.). Färbt sich an der Luft dunkel. Unlöslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln. — Liefert bei der Reduktion mit Zinnstaub und konz. Salzsäure in der Wärme 3.5.3'.5'-Tetra-amino-4.4'-bis-methylamino-arsenobenzol (B. & S., D. R. P. 286668; *C.* **1915** II, 771; *Frdl.* **12**, 837). — Hydrochlorid. Graugrünes Pulver. Leicht löslich in Wasser und verd. Säuren.

H. Arsenoderivate der Azo-Verbindungen.

Arsenobenzol-3.3'-bis-[⟨azo 1⟩-naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(3.6)] $C_{32}H_{24}O_{12}N_6S_4As_2$, s. untenstehende Formel. *B.* Aus [Benzol-arsonsäure-(3)]-⟨1 azo 1⟩-[naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(3.6)] durch Reduktion mit siedender unterphosphoriger Säure (Höchster Farbw., D. R. P. 271271; *C.* **1914** I, 1236; *Frdl.* **11**, 1049). — Braunrotes Pulver.

Arsenobenzol - 4.4′ - bis - [⟨azo 2⟩ - 8 - amino - naphthol - (1) - disulfonsäure - (3.6)] $C_{32}H_{24}O_{14}N_6S_4As_2$, s. untenstehende Formel. *B.* Aus [Benzol-arsonsäure-(4)]-⟨1 azo 2⟩-

H_2N OH HO NH_2
$HO_3S\cdot$ [Naphthalin] $\cdot SO_3H$ —N:N·[Benzol]·As:As·[Benzol]·N:N— $HO_3S\cdot$ [Naphthalin] $\cdot SO_3H$

[8-amino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.6)] durch Reduktion mit siedender 25%iger unterphosphoriger Säure (Höchster Farbw., D. R. P. 271271; *C.* **1914** I, 1236; *Frdl.* **11**, 1049). — Metallisch glänzendes dunkles Pulver. Löslich in Wasser und Alkalien mit violetter Farbe.

I. Arsenoderivate der Oxy-azo-Verbindungen.

[4.4′-Dioxy-arsenobenzol]-3.3′-bis-[⟨azo 2⟩-phlorogluein] $C_{24}H_{18}O_8N_4As_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2.4.6.2′-Tetraoxy-azobenzol-arsonsäure-(5′) durch Reduktion mit siedender 35%iger unterphosphoriger Säure (Höchster Farbw., D. R. P. 271271; *C.* **1914** I, 1236; *Frdl.* **11**, 1048). — Rot.

OH OH
HO·[Benzol]·N:N— —N:N·[Benzol]·OH
HO·[Benzol]·As:As·[Benzol]·OH
OH OH

XXIV. C-Antimon-Verbindungen.

1. Stibine.

(Verbindungen vom Typus $R\cdot SbH_2$.)

A. Stibinoderivate der Kohlenwasserstoffe.

Stibinobenzol, Phenylstibin $C_6H_7Sb = C_6H_5\cdot SbH_2$.

Dimethylphenylstibin $C_8H_{11}Sb = C_6H_5\cdot Sb(CH_3)_2$. *B.* Beim Behandeln von Phenyldichlorstibin mit Methylmagnesiumbromid in Äther (GRÜTTNER, WIERNIK, *B.* **48**, 1759). — Kp_{16-18}: 112° (unkorr.). D_4^{20}: 1,4490. $n_D^{19,5}$: 1,5983. — Raucht schwach an der Luft. Oxydiert sich an der Luft, besonders in Lösung, leicht.

Dimethylphenylstibinoxyd-hydrat $C_8H_{13}O_2Sb = (CH_3)_2(C_6H_5)Sb(OH)_2$. Salze s. S. 514.

Trimethylphenylstibiniumhydroxyd $C_9H_{15}OSb = C_6H_5\cdot Sb(CH_3)_3\cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht beim Behandeln von Dimethylphenylstibin mit Methyljodid (GRÜTTNER, WIERNIK, *B.* **48**, 1760). — Jodid $C_9H_{14}Sb\cdot I$. Nadeln (aus Alkohol oder aus Alkohol + Äther). Spaltet gegen 235° Jod ab und sublimiert kurz darauf. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Äther und Petroläther.

Dimethyläthylphenylstibiniumhydroxyd $C_{10}H_{17}OSb = C_6H_5\cdot Sb(CH_3)_2(C_2H_5)\cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht beim Erhitzen von Dimethylphenylstibin mit Äthyljodid im Rohr auf 100° (GRÜTTNER, WIERNIK, *B.* **48**, 1760). — Jodid $C_{10}H_{16}Sb\cdot I$. Nadeln. Spaltet gegen 150° Jod ab, sublimiert bei 225°.

Diäthylphenylstibin $C_{10}H_{15}Sb = C_6H_5\cdot Sb(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Phenyldichlorstibin und Äthylmagnesiumjodid in Äther unter Luftabschluß (GRÜTTNER, WIERNIK, *B.* **48**, 1761). — Kp_{16-18}: 128° (unkorr.). D_4^{24}: 1,3487. $n_D^{21,8}$: 1,5903. — Raucht an der Luft und oxydiert sich unter starker Erwärmung.

Diäthylphenylstibinoxyd-hydrat $C_{10}H_{17}O_2Sb = (C_2H_5)_2(C_6H_5)Sb(OH)_2$. Salze s. S. 514.

Methyldiäthylphenylstibiniumhydroxyd $C_{11}H_{19}OSb = C_6H_5\cdot Sb(CH_3)(C_2H_5)_2\cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht beim Erhitzen von Diäthylphenylstibin mit Äthyljodid im Rohr auf 100° (GRÜTTNER, WIERNIK, *B.* **48**, 1762). — Jodid $C_{11}H_{18}Sb\cdot I$. Nadeln (aus Alkohol). Sublimiert nach vorheriger Jodabspaltung oberhalb 225°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Äther und Petroläther.

Methyldiphenylstibin $C_{13}H_{13}Sb = (C_6H_5)_2Sb\cdot CH_3$. *B.* Aus Diphenylchlorstibin und Methylmagnesiumbromid in Äther (GRÜTTNER, WIERNIK, *B.* **48**, 1762). — Öl. Kp_{16-18}: 174—177° (unkorr.). D_4^{20}: 1,2134. n_D^{20}: 1,6021. — Oxydiert sich sehr leicht an der Luft.

Methyldiphenylstibinoxyd-hydrat $C_{13}H_{15}O_2Sb = (CH_3)(C_6H_5)_2Sb(OH)_2$. Salze s. S. 515.

Äthyldiphenylstibin $C_{14}H_{15}Sb = (C_6H_5)_2Sb\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Diphenylchlorstibin und Äthylmagnesiumbromid in Äther (GRÜTTNER, WIERNIK, *B.* **48**, 1764). — Öl. Kp_{16-18}: 190—192° (unkorr.). $D_4^{19,4}$: 1,3541. $n_D^{20,5}$: 1,6309. — Oxydiert sich sehr leicht an der Luft.

Äthyldiphenylstibinoxyd-hydrat $C_{14}H_{17}O_2Sb = (C_2H_5)(C_6H_5)_2Sb(OH)_2$. Salze s. S. 515.

Triphenylstibin $C_{18}H_{15}Sb = (C_6H_5)_3Sb$ *(S. 891)*. *B.* Beim Kochen einer Lösung von Triphenylstibinsulfid (S. 516) in Alkohol + Benzol mit Kupferpulver oder mit Eisenpulver + wenig Eisenchlorid-Lösung (KAUFMANN, D. R. P. 240316; *C.* **1911** II, 1622; *Frdl.* **10**, 1261). — F: 49,8° (CAMBI, *R. A. L.* [5] **21** I, 776), 50° (WALDEN, SWINNE, *Ph. Ch.* **79**, 713; Organic Syntheses, Coll. Vol. **1** [New York 1932], S. 536), 53° (KAU.). Siedet unter 1 mm Druck oberhalb 220° (W., Sw.). D_4^{25} (unterkühlt): 1,4343; D_4^{50}: 1,4075; D_4^{70}: 1,3891; D_4^{100}: 1,3597 (W., Sw.); D_4^t zwischen 42° und 80°: $1,489 - 27\times10^{-4}\,t + 17\times10^{-6}t^2$ (PASCAL, *C. r.* **156**, 1905). Viscosität bei 70°: 0,0934 g/cmsec (W., Sw.). Oberflächenspannung zwischen 35,1° (unterkühlt) (41,63) und 103,0° (34,92 dyn/cm): W., Sw. n_D^t zwischen 42° und 80°: $1,6948 - 5\times10^{-5}t - 7\times10^{-6}t^2$ (PA.). Thermische Analyse des Systems mit Triphenylarsin: ununterbrochene Mischkrystallreihe; Eutektikum bei 37,5° und ca. 30 Gew.-% Triphenylarsin (PA., *Bl.* [4] **11**, 597). Thermische Analyse der binären Systeme mit Tetraphenylzinn und Diphenylquecksilber: CAMBI. — Wird durch Permanganat in saurer Lösung zu Triphenylstibinoxyd-hydrat (S. 515) oxydiert (MAY, *Soc.* **97**, 1959). Liefert beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure das neutrale Sulfat des Triphenylstibinoxyd-hydrats (S. 515) (MAY, *Soc.* **97**, 1958). Gibt beim Behandeln mit rauchender Salpetersäure in Eisessig und Eingießen der Reaktionslösung in Wasser das basische Nitrat des Triphenylstibinoxyd-hydrats (MORGAN, MICKLETHWAIT, *Soc.* **99**, 2290). Beim Erwärmen mit Salpeterschwefelsäure auf 40° und Eingießen der Lösung in kaltes Wasser entsteht Tris-[3-nitro-phenyl]-stibinoxyd-hydrat (S. 515) (MAY, *Soc.* **97**, 1958). Beim Erhitzen mit Antimontrichlorid und Xylol auf 240—245° erhält man Diphenylchlorstibin (S. 514) und Phenyldichlorstibin (s. u.) (MO., MI., *Soc.* **99**, 2288, 2295; GRÜTTNER, WIERNIK, *B.* **48**, 1749, 1759; vgl. a. HASENBÄUMER, *B.* **31**, 2911; MICHAELIS, GÜNTHER, *B.* **44**, 2317; MAY, *Soc.* **101**, 1034). — Giftwirkung: KAUFMANN, *Bio. Z.* **28**, 88,

Triphenylstibinoxyd-hydrat $C_{18}H_{17}O_2Sb = (C_6H_5)_3Sb(OH)_2$ und seine Salze s. S. 515.

Triphenylstibinsulfid $C_{18}H_{15}SSb = (C_6H_5)_3SbS$ s. S. 516.

Diphenylchlorstibin, Diphenylantimonchlorid $C_{12}H_{10}ClSb = (C_6H_5)_2SbCl$ s. S. 514.

Phenyldichlorstibin, Phenylantimondichlorid $C_6H_5Cl_2Sb = C_6H_5\cdot SbCl_2$ *(S. 891)*. Entsteht in geringer Menge neben viel Triphenylstibin und wenig Diphenylchlorstibin aus Phenylmagnesiumbromid und Antimontrichlorid in Äther (CARRÉ, *Bl.* [4] **13**, 102). Entsteht beim Erhitzen von Triphenylstibin mit Antimontrichlorid und Xylol auf 240° im Gemisch mit Diphenylchlorstibin (MORGAN, MICKLETHWAIT, *Soc.* **99**, 2295; GRÜTTNER, WIERNIK, *B.* **48**, 1752); kann durch Destillation nicht rein erhalten werden; die beste Reinigung erzielt man durch Behandeln des Rohprodukts mit kalter verdünnter Salzsäure und möglichst schnelle Destillation unter vermindertem Druck (GR., W., *B.* **48**, 1757; vgl. MAY, *Soc.* **101**, 1034). — Unlöslich in kalter 15%iger Salzsäure, löslich in heißer 20%iger Salzsäure (GR., W.). — Zerfällt beim Destillieren unter vermindertem Druck in Diphenylchlorstibin und Antimontrichlorid (GR., W.). Gibt mit 3-Amino-4-oxy-phenylarsin in wenig Salzsäure enthaltendem Methanol das Hydrochlorid des Amino-oxy-stibarsenobenzols (S. 522) (EHRLICH, KARRER, *B.* **46**, 3567; Höchster Farbw., D. R. P. 269743; *C.* **1914** I, 714; *Frdl.* **11**, 1077). — Greift die Haut stark an (MAY; GR., W., *B.* **48**, 1754 Anm. 1).

B. Amino-stibine.

(Verbindungen, die zugleich Amine und Stibine sind.)

Stibine des Anilins $C_6H_7N = C_6H_5\cdot NH_2$.

Tris-[3-amino-phenyl]-stibin $C_{18}H_{18}N_3Sb = (H_2N\cdot C_6H_4)_3Sb$. *B.* Beim Erhitzen von Tris-[3-nitro-phenyl]-stibinoxyd-hydrat mit Zinkstaub und Salmiak in Alkohol (MORGAN, MICKLETHWAIT, *Soc.* **99**, 2292). — Krystalle (aus Eisessig). Zersetzt sich bei

ca. 80° [1]). Schwer löslich in Wasser und Alkohol, etwas leichter in anderen organischen Lösungsmitteln. — Hydrochlorid. Leicht löslich in Alkohol und Wasser. Physiologische Wirkung: Mo., Mi.

Sb.Sb - Dichlor - 3 - amino - phenylstibin, [3 - Amino - phenyl] - dichlorstibin, [3-Amino-phenyl]-antimondichlorid $C_6H_6NCl_2Sb = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot SbCl_2$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht bei der Reduktion von 3-Nitro-phenylstibonsäure (S. 518) mit Zinnchlorür und alkoh. Salzsäure (H. SCHMIDT, *A.* **421**, 223; Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 268451, 270488; *C.* **1914** I, 309, 929; *Frdl.* **11**, 1094, 1095). — Das Hydrochlorid gibt bei der Reduktion mit Natriumhypophosphit in wäßr. Lösung 3.3'-Diamino-antimonobenzol (S. 521) (SCH., *A.* **421**, 230; Ch. F. v. H., D. R. P. 268451). Beim Behandeln des Hydrochlorids mit Ammoniak oder Natronlauge entsteht [3-Amino-phenyl]-antimonoxyd (S. 517) (SCH., *A.* **421**, 225; Ch. F. v. H., D. R. P. 268451). — $C_6H_6NCl_2Sb + HCl$. Nadeln (aus Salzsäure enthaltendem Methanol). F: 218° (Zers.); ziemlich leicht löslich in Wasser und Methanol, etwas schwerer in Alkohol, unlöslich in Äther, Benzol und Aceton (SCH.; Ch. F. v. H., D. R. P. 268451).

4.Sb.Sb-Trichlor-3-amino-phenylstibin, [4-Chlor-3-amino-phenyl]-dichlorstibin, [4 - Chlor - 3 - amino - phenyl] - antimondichlorid $C_6H_5NCl_3Sb = C_6H_3Cl(NH_2) \cdot SbCl_2$. *B.* Bei der Reduktion von 4-Chlor-3-nitro-phenylstibonsäure (S. 519) mit Zinnchlorür und alkoh. Salzsäure (H. SCHMIDT, *A.* **421**, 231; vgl. Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 269205; *C.* **1914** I, 590; *Frdl.* **11**, 1088). — Liefert beim Diazotieren und nachfolgenden Behandeln mit Natronlauge ein bräunliches, in organischen Lösungsmitteln unlösliches Pulver (Ch. F. v. H.). — $C_6H_5NCl_3Sb + HCl$. Nadeln. F: ca. 153° (Zers.) (SCH.). Leicht löslich in Methanol und stark verdünnter Salzsäure.

2. Hydroxystibine.

[Verbindungen vom Typus $R \cdot Sb^{III}H \cdot OH$ bezw. $R \cdot Sb^{V}H_2O$ bezw. $R \cdot Sb^{V}H_2(OH)_2$.]

A. Hydroxystibino-derivate der Kohlenwasserstoffe.

Phenylhydroxystibin, Phenylstibinoxyd $C_6H_7OSb = C_6H_5 \cdot SbH \cdot OH$ bezw. $C_6H_5 \cdot SbH_2O$.

Dimethylphenylstibinoxyd-hydrat $C_8H_{13}O_2Sb = (CH_3)_2(C_6H_5)Sb(OH)_2$. — Salze $(CH_3)_2(C_6H_5)SbAc_2$. Dimethylphenylstibindichlorid $(CH_3)_2(C_6H_5)SbCl_2$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von Dimethylphenylstibin in Tetrachlorkohlenstoff (GRÜTTNER, WIERNIK, *B.* **48**, 1760). Krystalle (aus Eisessig). F: 128° (unkorr.). Leicht löslich in Benzol und Tetrachlorkohlenstoff. — Dimethylphenylstibindibromid $(CH_3)_2(C_6H_5)SbBr_2$. *B.* Aus Dimethylphenylstibin und Brom in Tetrachlorkohlenstoff (G., W.). Tafeln und Prismen. F: 112—113° (unkorr.). Leicht löslich in Benzol und Tetrachlorkohlenstoff. — Dimethylphenylstibindijodid $(CH_3)_2(C_6H_5)SbI_2$. *B.* Aus Dimethylphenylstibin und Jod in Petroläther (G., W.). Fast farbloses Krystallpulver. F: 98,5—99° (unkorr.). Zersetzt sich langsam in warmen Lösungsmitteln.

Diäthylphenylstibinoxyd-hydrat $C_{10}H_{17}O_2Sb = (C_2H_5)_2(C_6H_5)Sb(OH)_2$. — Salze $(C_2H_5)_2(C_6H_5)SbAc_2$. Diäthylphenylstibindichlorid $(C_2H_5)_2(C_6H_5)SbCl_2$. *B.* Aus Diäthylphenylstibin und Chlor in Tetrachlorkohlenstoff (GRÜTTNER, WIERNIK, *B.* **48**, 1762). Öl. Ist nicht unzersetzt destillierbar. — Diäthylphenylstibindibromid $(C_2H_5)_2(C_6H_5)SbBr_2$. *B.* Aus Diäthylphenylstibin und Brom in Tetrachlorkohlenstoff (G., W.). Öl. Ist nicht unzersetzt destillierbar. — Diäthylphenylstibindijodid $(C_2H_5)_2(C_6H_5)SbI_2$. *B.* Aus Diäthylphenylstibin und Jod in Petroläther (G., W.). Blaßgelbe Blättchen (aus Benzol) oder Prismen (aus Äther). F: 88,5—89° (unkorr.).

Diphenylhydroxystibin, Diphenylantimonhydroxyd $C_{12}H_{11}OSb = (C_6H_5)_2Sb \cdot OH$ bezw. seine Salze $(C_6H_5)_2Sb \cdot Ac$. Diphenylchlorstibin, Diphenylantimonchlorid $(C_6H_5)_2SbCl$. *B.* In geringer Menge neben viel Triphenylstibin und wenig Phenyldichlorstibin aus Phenylmagnesiumbromid und Antimontrichlorid in Äther (CARRÉ, *Bl.* [4] **13**, 102). Neben Phenyldichlorstibin beim Erhitzen von Triphenylstibin mit Antimontrichlorid und Xylol auf 240° (MORGAN, MICKLETHWAIT, *Soc.* **99**, 2295; GRÜTTNER, WIERNIK, *B.* **48**, 1754; vgl. MICHAELIS, GÜNTHER, *B.* **44**, 2317); das Reaktionsgemisch läßt sich durch fraktionierte

[1]) Vgl. dazu nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks (1. I. 1920) H. SCHMIDT, *A.* **421**, 243.

Destillation nicht trennen (C., *Bl.* [4] **13**, 102; GR., W., *B.* **48**, 1752); man befreit entweder das Destillat von Phenyldichlorstibin und Antimontrichlorid durch Erwärmen mit verd. Salzsäure (MICH., GÜ.; GR., W.) oder man erhitzt es nach dem Ausschütteln mit kalter 15%iger Salzsäure 4 Stunden in Kohlendioxyd-Atmosphäre auf 200—210° und entfernt das neu entstandene Antimontrichlorid mit kalter 15%iger Salzsäure (GR., W., *B.* **48**, 1758). Entsteht bei der Destillation von Phenyldichlorstibin unter vermindertem Druck (GR., W., *B.* **48**, 1755). Krystalle. Riecht schwach, in der Hitze stechend (MICH., GÜ.). F: 68° (MO., MICK.; MICH., GÜ.). Kp_{5-7}: 200—240° (MO., MICK.). Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Äther, schwer in Petroläther, unlöslich in Wasser (MICH., GÜ.). Zersetzt sich bei raschem Erhitzen unter Feuererscheinung (MICH., GÜ.). Bleibt beim Erhitzen mit Wasser unverändert (MICH., GÜ.). Gibt beim Behandeln mit Chlor Diphenylantimontrichlorid (S. 517) (MICH., GÜ.; MO., MICK.). Liefert bei Einw. von Natriumcarbonat-Lösung Bis-[diphenyl-antimon]-oxyd (s. u.) (MICH., GÜ.). Bewirkt auf der Haut einen schmerzhaften Ausschlag (MICH., GÜ.).

Bis-[diphenyl-antimon]-oxyd $C_{24}H_{20}OSb_2 = [(C_6H_5)_2Sb]_2O$. *B.* Durch Einw. von Natriumcarbonat-Lösung auf Diphenylchlorstibin (MICHAELIS, GÜNTHER, *B.* **44**, 2318; vgl. a. CARRÉ, *Bl.* [4] **13**, 102). — Nadeln (aus Alkohol). F: 78°. Riecht in der Kälte schwach, beim Erhitzen stark und unangenehm. — Liefert in alkoh. Lösung mit Schwefelwasserstoff Bis-[diphenyl-antimon]-sulfid.

Methyldiphenylstibinoxyd-hydrat $C_{13}H_{15}O_2Sb = (CH_3)(C_6H_5)_2Sb(OH)_2$. — Salze $(CH_3)(C_6H_5)_2SbAc_2$. Methyldiphenylstibindichlorid $(CH_3)(C_6H_5)_2SbCl_2$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von Methyldiphenylstibin in Tetrachlorkohlenstoff (GRÜTTNER, WIERNIK, *B.* **48**, 1763). Krystalle (aus Eisessig), Prismen (aus Tetrachlorkohlenstoff). F: 144° (unkorr.). — Methyldiphenylstibindibromid $(CH_3)(C_6H_5)_2SbBr_2$. *B.* Aus Methyldiphenylstibin und Brom in Tetrachlorkohlenstoff (G., W.). Krystalle (aus Eisessig), Prismen (aus Tetrachlorkohlenstoff). F: 148° (unkorr.).

Äthyldiphenylstibinoxyd-hydrat $C_{14}H_{17}O_2Sb = (C_2H_5)(C_6H_5)_2Sb(OH)_2$. — Salze $(C_2H_5)(C_6H_5)_2SbAc_2$. Äthyldiphenylstibindichlorid $(C_2H_5)(C_6H_5)_2SbCl_2$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von Äthyldiphenylstibin in Tetrachlorkohlenstoff (GRÜTTNER, WIERNIK, *B.* **48**, 1764). Krystalle (aus Eisessig), Platten (aus Tetrachlorkohlenstoff). F: 163—164° (unkorr.). — Äthyldiphenylstibindibromid $(C_2H_5)(C_6H_5)_2SbBr_2$. *B.* Aus Äthyldiphenylstibin und Brom in Tetrachlorkohlenstoff (G., W.). Krystalle (aus Eisessig), Tafeln (aus Tetrachlorkohlenstoff). F: 158° (unkorr.).

Triphenylstibinoxyd-hydrat $C_{18}H_{17}O_2Sb = (C_6H_5)_3Sb(OH)_2$ und seine Salze $(C_6H_5)_3Sb(OH)\cdot Ac$ bezw. $(C_6H_5)_3SbAc_2$ *(S. 893)*. *B.* Bei der Oxydation von Triphenylstibin mit Permanganat in schwefelsaurer Lösung (MAY, *Soc.* **97**, 1959). Bei längerer Einw. von alkoh. Natronlauge auf Triphenylstibindichlorid (MAY, *Soc.* **97**, 1960). — Blättchen. F: 212° (KAUFMANN, *Bio. Z.* **28**, 75). — Salze. Basisches Hydrochlorid, Triphenylstibinoxyd-hydrochlorid $(C_6H_5)_3Sb(OH)Cl$. *B.* Beim Eindampfen einer Lösung von Triphenylstibindichlorid in verd. Alkohol (MORGAN, MICKLETHWAIT, WHITBY, *Soc.* **97**, 37). Nadeln (aus Benzol). F: 218° (MO., MI., WH.). — Basische Sulfate. Triphenylstibinoxyd-sulfat $[(C_6H_5)_3Sb(OH)]_2(SO_4)$. *B.* Beim Kochen von Triphenylstibindichlorid mit Silbersulfat in verd. Alkohol (MO., MI., WH.). Bei der Oxydation von Triphenylstibinsulfid mit verd. Wasserstoffperoxyd-Lösung bei 70—80° (KAU., *Bio. Z.* **28**, 81). Krystalle. F: 252° (Zers.) (MO., MI., WH.). Fast unlöslich in kaltem Wasser, löslich in konz. Schwefelsäure (MO., MI., WH.). Gibt mit rauchender Schwefelsäure (25% SO_3) bei 100° Tris-[x-sulfo-phenyl]-stibinoxydhydrat (MO., MI., *Soc.* **99**, 2297). — $[(C_6H_5)_3Sb]_4(OH)_2(SO_4)_3$(?). *B.* Entsteht nach KAUFMANN (*Bio. Z.* **28**, 77) beim Aufbewahren von Triphenylstibinsulfid mit verd. Wasserstoffperoxyd bei 37°. Das feuchte Salz geht beim Trocknen bei 100° in das vorangehende Salz über. — Neutrales Sulfat $(C_6H_5)_3Sb(SO_4)$. *B.* Beim Erwärmen von Triphenylstibin mit konz. Schwefelsäure (MAY, *Soc.* **97**, 1958). Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt oberhalb 300°. Sehr schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser. Leicht löslich in konz. Schwefelsäure. — Basisches Nitrat, Triphenylstibinoxyd-nitrat $(C_6H_5)_3Sb(OH)\cdot O\cdot NO_2$. *B.* Beim Behandeln von Triphenylstibindichlorid mit Silbernitrat in Alkohol und Kochen des entstandenen Gemisches von basischem und neutralem Nitrat mit Wasser (MO., MI., WH., *Soc.* **97**, 36). Beim Behandeln von Triphenylstibin mit rauchender Salpetersäure in Eisessig und Eingießen der Reaktionslösung in Wasser (MO., MI., *Soc.* **99**, 2290). Blättchen (aus Wasser). F: 220° (MO., MI.); erweicht bei 220°, schmilzt bei 224—225° (MO., MI., WH.). Gibt mit Salpeterschwefelsäure bei 40—55° Tris-[3-nitro-phenyl]-stibinoxyd-hydrat (MO., MI.).

Tris-[3-nitro-phenyl]-stibinoxyd-hydrat $C_{18}H_{14}O_8N_3Sb = (O_2N\cdot C_6H_4)_3Sb(OH)_2$ und seine Salze $(O_2N\cdot C_6H_4)_3SbAc_2$. *B.* Durch Behandeln von Triphenylstibin mit Salpeterschwefelsäure bei ca. 40° und Eingießen der Reaktionslösung in kaltes Wasser (MAY, *Soc.* **97**, 1958). Beim Behandeln von Triphenylstibinoxyd-nitrat mit Salpeterschwefelsäure bei

40—55° (MORGAN, MICKLETHWAIT, *Soc.* **99**, 2290). — Gelbliche Blättchen (aus Eisessig). F: 190—191° (MAY); zersetzt sich zwischen 170° und 191° (Mo., Mi.). Sehr leicht löslich in Eisessig, löslich in Alkohol und Äther, fast unlöslich in Benzol und Petroläther, unlöslich in Wasser (MAY). — Liefert beim Kochen mit Zinkstaub und Salmiak in Alkohol Tris-[3-amino-phenyl]-stibin (Mo., Mi.). Beim Erhitzen mit Brom in Chloroform auf 115—130° entsteht 3-Brom-1-nitro-benzol (Mo., Mi.). Zersetzt sich zum Teil beim Kochen mit wäßr. Alkali unter Bildung von Nitrobenzol (MAY, *Soc.* **97**, 1957; Mo., Mi.). — Die Lösungen der Alkalisalze in Wasser sind braunorange (Mo., Mi.). — Tris-[3-nitro-phenyl]-stibindichlorid $(O_2N\cdot C_6H_4)_3SbCl_2$. *B.* Beim Nitrieren von Triphenylstibindichlorid mit Salpeterschwefelsäure (MAY, *Soc.* **97**, 1958). Entsteht im Gemisch mit basischem Hydrochlorid beim Kochen von Tris-[3-nitro-phenyl]-stibinoxyd-hydrat mit alkoh. Salzsäure (MAY). Krystalle (aus Eisessig). F: 157°. Leicht löslich in Eisessig und in konz. Salpetersäure.

Bis-[diphenyl-antimon]-sulfid $C_{24}H_{20}SSb_2 = [(C_6H_5)_2Sb]_2S$. *B.* Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine alkoh. Lösung von Bis-[diphenyl-antimon]-oxyd (MICHAELIS, GÜNTHER, *B.* **44**, 2318). — Nadeln (aus Alkohol). F: 69°.

Triphenylstibinsulfid $C_{18}H_{15}SSb = (C_6H_5)_3SbS$ *(S. 894)*. *B.* {Man leitet Schwefelwasserstoff ... *B.* **41**, 2765}; KAUFMANN, D. R. P. 223694; *C.* **1910** II, 512; *Frdl.* **10**, 1261). — Löslichkeit in Ölen, Vaseline, Lanolin: K., *Bio. Z.* **28**, 86. — Gibt mit verd. Wasserstoffperoxyd-Lösung bei 37° bezw. 70—80° basische Sulfate des Triphenylstibinoxydhydrats (S. 515) (K., *Bio. Z.* **28**, 77, 81). Die Lösung in Alkohol + Benzol gibt beim Kochen mit Kupferpulver oder mit Eisenpulver + wenig Eisenchlorid-Lösung Triphenylstibin (K., D. R. P. 240316; *C.* **1911** II, 1622; *Frdl.* **10**, 1261). — Giftwirkung: BRUNNER, *Ar. Pth.* **68**, 194, 203; K., *Bio. Z.* **28**, 86.

B. Hydroxystibinoderivate der Oxo-Verbindungen.

Tris-[d-campheryl-(3)]-dichlorstibin, „Tricampherylstibinchlorid" $C_{30}H_{45}O_3Cl_2Sb = (C_{10}H_{15}O)_3SbCl_2$. Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, ist bei d-Campher (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 80) abgehandelt.

C. Hydroxystibinoderivate der Sulfonsäuren.

Tris-[x-sulfo-phenyl]-stibinoxyd-hydrat $C_{18}H_{17}O_{11}S_3Sb = (HO_3S\cdot C_6H_4)_3Sb(OH)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Triphenylstibinoxyd-sulfat mit rauchender Schwefelsäure (25% SO_3-Gehalt) auf 100° (MORGAN, MICKLETHWAIT, *Soc.* **99**, 2296). — $C_{18}H_{17}O_{11}S_3Sb + 3H_2O$. Spröde, gelbe, sehr hygroskopische Masse. — Das Natriumsalz liefert bei aufeinanderfolgendem Behandeln mit Phosphorpentachlorid und Wasser die nachfolgende Verbindung. — Die Metallsalze sind in Wasser löslich.

Tris-[x-chlorsulfonyl-phenyl]-stibinoxyd-hydrat $C_{18}H_{14}O_8Cl_3S_3Sb = (ClO_2S\cdot C_6H_4)_3Sb(OH)_2$. — Basisches Hydrochlorid, Tris-[x-chlorsulfonyl-phenyl]-stibinoxyd-hydrochlorid $(ClO_2S\cdot C_6H_4)_3Sb(OH)Cl$. *B.* Man behandelt das Natriumsalz der vorangehenden Verbindung nacheinander mit Phosphorpentachlorid und Wasser (MORGAN, MICKLETHWAIT, *Soc.* **99**, 2297). Pulver (aus Benzol + Petroläther). Zersetzt sich bei ca. 110°.

D. Hydroxystibinoderivate der Amine.

Bis-[phenyl-(3-amino-phenyl)-antimon]-oxyd $C_{24}H_{22}ON_2Sb_2 = [(C_6H_5)(H_2N\cdot C_6H_4)Sb]_2O$. *B.* Man fällt aus einer alkal. Lösung von Phenyl-[3-amino-phenyl]-stibinsäure (S. 518) mit konz. Salzsäure das Säurechlorid und behandelt dieses in Methanol mit Schwefeldioxyd unterhalb 25° (Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 269206; *C.* **1914** I, 590; *Frdl.* **11**, 1097). — Schwachgefärbtes hygroskopisches Pulver. Beginnt bei 70° zu sintern. Unlöslich

in Alkalien (Ch. F. v. H., D. R. P. 269206). — Reduziert ammoniakalische Silberlösung (Ch. F. v. H., D. R. P. 269206). Beim Diazotieren in wäßrig-methylalkoholischer Salzsäure und vorsichtigen Neutralisieren der Reaktionslösung mit Natronlauge erhält man ein hellbraunes, in heißem Eisessig leicht lösliches Pulver, das sich bei hoher Temperatur zersetzt (Ch. F. v. H., D. R. P. 269205; *C.* **1914** I, 590; *Frdl.* **11**, 1087). — Reizt die Nasenschleimhaut (Ch. F. v. H., D. R. P. 269206).

3. Verbindungen, die die Gruppe SbO_2H_2 enthalten[1]).

A. Stibinigsäuren der Kohlenwasserstoffe.

Benzolstibinigsäure, Phenylstibinigsäure $C_6H_7O_2Sb = C_6H_5\cdot Sb(OH)_2$ bezw. $C_6H_5\cdot SbH(:O)\cdot OH$.

Phenylstibinigsäure-anhydrid, Phenylantimonoxyd $C_6H_5OSb = C_6H_5\cdot SbO$ *(S. 896)*. Gibt bei kurzem Kochen mit 4-Oxy-phenylarsin in Eisessig + Methanol Oxy-stibarsenobenzol $C_6H_5\cdot Sb:As\cdot C_6H_4\cdot OH$ (S. 521) (Höchster Farbw., D. R. P. 269744; *C.* **1914** I, 715; *Frdl.* **11**, 1078).

Diphenylstibinsäure $C_{12}H_{11}O_2Sb = (C_6H_5)_2SbO\cdot OH$ *(S. 896)*. *B.* Man löst Diphenylantimontrichlorid (s. u.) in heißer verdünnter Natronlauge und fällt die Lösung mit verd. Schwefelsäure (Michaelis, Günther, *B.* **44**, 2319). — Über die Existenz einer in Ammoniak und Soda löslichen Hydratform der Diphenylstibinsäure vgl. Morgan, Micklethwait, *Soc.* **99**, 2295.

Diphenylorthostibinsäure-trichlorid, Diphenylantimontrichlorid $C_{12}H_{10}Cl_3Sb = (C_6H_5)_2SbCl_3$ *(S. 896)*. *B.* Aus Diphenylchlorstibin und Chlor ohne Lösungsmittel (Michaelis, Günther, *B.* **44**, 2319) oder in Äther (Morgan, Micklethwait, *Soc.* **99**, 2295). Zur Bildung bei der Einw. von Natrium auf eine Lösung von Chlorbenzol und Antimontrichlorid in Benzol vgl. Mo., Mick., *Soc.* **99**, 2293. — F: 176° (Mich., G.; Mo., Mick.). — Beim Behandeln der alkoh. Lösung mit Silbernitrat erhält man ein basisches Nitrat [Nadeln; F: 206°], das beim Erwärmen mit Salpeterschwefelsäure auf 40° Bis-[3-nitro-phenyl]-stibinsäure liefert (Mo., Mick.).

Bis-[3-nitro-phenyl]-stibinsäure $C_{12}H_9O_6N_2Sb = (O_2N\cdot C_6H_4)_2SbO\cdot OH$. *B.* Man behandelt Diphenylantimontrichlorid in alkoh. Lösung mit Silbernitrat und erwärmt das entstandene basische Nitrat mit Salpeterschwefelsäure auf 40—55° (Morgan, Micklethwait, *Soc.* **99**, 2293). — Nadeln (aus Eisessig). Zersetzt sich bei ca. 212°. Unlöslich in Wasser, Alkohol und Benzol. — Die Alkalisalze sind in Wasser mit orangegelber Farbe löslich.

B. Stibinigsäuren der Amine.

3 - Amino - phenylstibinigsäure - anhydrid, [3 - Amino - phenyl] - antimonoxyd $C_6H_6ONSb = H_2N\cdot C_6H_4\cdot SbO$. *B.* Aus dem Hydrochlorid des [3-Amino-phenyl]-dichlorstibins (S. 514) durch Behandeln mit Ammoniak oder Natronlauge (H. Schmidt, *A.* **421**, 225; Chem. Fabr. v. Heyden, D. R. P. 268451; *C.* **1914** I, 309; *Frdl.* **11**, 1096). Bei der Reduktion von 3-Nitro-phenylstibonsäure mit Zinn und Salzsäure + wenig Eisessig (May, *Soc.* **101**, 1035; vgl. dazu Sch., *A.* **421**, 229). — Amorphes Pulver. Sintert gegen 170° (Sch.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol; unlöslich in Alkalien, leicht löslich in Säuren (M.; Sch.). — Gibt bei der Oxydation mit Wasserstoffperoxyd 3-Amino-phenylstibonsäure (M.; Sch.; Ch. F. v. H., D. R. P. 268451). Reduktion mit $Na_2S_2O_4$ in alkal. Lösung: Ch. F. v. H., D. R. P. 268451; Sch., *A.* **421**, 230. Liefert mit Benzoldiazoniumchlorid in alkal. Lösung Phenyl-[3-amino-phenyl]-stibinsäure (S. 518) (Ch. F. v. H., D. R. P. 269205; *C.* **1914** I, 590; *Frdl.* **11**, 1088). — Reizt die Schleimhäute sehr stark (M.; Ch. F. v. H., D. R. P. 268451; vgl. dazu Sch., *A.* **421**, 230). — **Sulfat.** Krystalle (Ch. F. v. H., D. R. P. 268451).

[1]) Bei der Benennung dieser Verbindungen wurden die gleichen Grundsätze wie bei den analogen Phosphor-Verbindungen befolgt (vgl. S. 425 Anm. 1).

Phenyl-[3-amino-phenyl]-stibinsäure $C_{12}H_{12}O_2NSb = (C_6H_5)(H_2N \cdot C_6H_4)SbO \cdot OH$. *B.* Beim Behandeln von [3-Amino-phenyl]-antimonoxyd in alkal. Lösung mit Benzoldiazoniumchlorid (H. SCHMIDT, *A.* **421**, 238; Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 269205, 269206; *C.* **1914** I, 590; *Frdl.* **11**, 1088, 1097). — Schwachgefärbtes Pulver. Sintert von ca. 200° an. Sehr leicht löslich in Alkohol + Chloroform, löslich in Methanol, Alkohol und Chloroform, unlöslich in Äther und Benzol. Leicht löslich in verd. Säuren und Alkalien. — Beim Versetzen der alkal. Lösung mit konz. Salzsäure fällt das Säurechlorid aus, das in methylalkoholischer Lösung beim Einleiten von Schwefeldioxyd unterhalb 25° Bis-[phenyl-(3-amino-phenyl)-antimon]-oxyd (S. 516) liefert (Ch. F. v. H., D. R. P. 269206).

4. Verbindungen, die die Gruppe SbO_3H_2 enthalten[1]).

A. Stibonsäuren der Kohlenwasserstoffe.

Benzolstibonsäure, Phenylstibonsäure $C_6H_7O_3Sb = C_6H_5 \cdot SbO(OH)_2$ *(S. 897)*. *B.* Aus diazotiertem Anilin und Antimontrioxyd in alkal. Lösung (H. SCHMIDT, *A.* **421**, 176, 188; Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 254421; *C.* **1913** I, 345; *Frdl.* **11**, 1084). Durch Diazotieren von Anilin in Gegenwart von Antimontrichlorid und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Natronlauge (Ch. F. v. H., D. R. P. 261825; *C.* **1913** II, 395; *Frdl.* **11**, 1087). Beim Behandeln des aus Phenylantimondichlorid (S. 513) und Chlor in Äther erhaltenen Tetrachlorids mit verd. Ammoniak (MAY, *Soc.* **101**, 1034). Beim Behandeln von Antimonobenzol (S. 521) mit Wasserstoffperoxyd in Eisessig (Ch. F. v. H., D. R. P. 268451; *C.* **1914** I, 309; *Frdl.* **11**, 1094). — Krystallpulver. Bleibt bis 250° unverändert; zersetzt sich bei höherer Temperatur (Ch. F. v. H., D. R. P. 254421). Leicht löslich in Natronlauge, Sodalösung und Ammoniak (Ch. F. v. H., D. R. P. 254421). — Wird in alkal. Lösung durch $Na_2S_2O_4$ zu Antimonobenzol (S. 521) reduziert (SCH., *A.* **421**, 221; Ch. F. v. H., D. R. P. 268451). Gibt beim Nitrieren mit Salpeterschwefelsäure 3-Nitro-phenylstibonsäure (Ch. F. v. H., D. R. P. 287709; *C.* **1915** II, 991; *Frdl.* **12**, 848; MORGAN, MICKLETHWAIT, *Soc.* **99**, 2294). Bei der Reduktion eines Gemisches mit 3-Amino-4-oxy-phenylarsenoxyd durch alkal. $Na_2S_2O_4$-Lösung entsteht eine Stibarsenoverbindung [bräunlichgelbes Pulver; leicht löslich in wäßr. Pyridin] (Höchster Farbw., D. R. P. 270255; *C.* **1914** I, 829; *Frdl.* **11**, 1075). — Ammoniumsalz. Krystalle (Ch. F. v. H., D. R. P. 254421). — Natriumsalz. Schwer löslich in Wasser (Ch. F. v. H., D. R. P. 254421). — Verfahren zur Herstellung neutral reagierender löslicher Alkalisalze: Ch. F. v. H., D. R. P. 267083; *C.* **1913** II, 2013; *Frdl.* **11**, 1089.

4-Chlor-phenylstibonsäure $C_6H_6O_3ClSb = C_6H_4Cl \cdot SbO(OH)_2$. *B.* Durch Behandeln der aus 4-Chlor-benzoldiazoniumchlorid und Antimontrichlorid gewonnenen Verbindung $C_6H_4Cl \cdot N_2 \cdot Cl + SbCl_3$ (S. 355) mit verd. Natronlauge (Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 261825; *C.* **1913** II, 395; *Frdl.* **11**, 1086; vgl. a. H. SCHMIDT, *A.* **421**, 177). Durch Einw. von Antimontrioxyd auf diazotiertes 4-Chlor-anilin in alkal. Lösung (SCH., *A.* **421**, 207; Ch. F. v. H., D. R. P. 262236; *C.* **1913** II, 554; *Frdl.* **11**, 1092). — Krystalle (aus Alkohol + Benzol, Chloroform oder Schwefelkohlenstoff). — Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen (Ch. F. v. H., D. R. P. 261825). — Liefert bei der Einw. von Salpeterschwefelsäure 4-Chlor-3-nitro-phenylstibonsäure (SCH., *A.* **421**, 208; Ch. F. v. H., D. R. P. 262236).

2-Nitro-phenylstibonsäure $C_6H_6O_5NSb = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot SbO(OH)_2$. *B.* Beim Behandeln von diazotiertem 2-Nitro-anilin mit Kaliumantimonyltartrat in saurer oder neutraler Lösung (H. SCHMIDT, *A.* **421**, 205; Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 296940; *C.* **1917** I, 715; *Frdl.* **13**, 980). — Gelbbraunes Pulver. Verpufft beim Erhitzen. Leicht löslich in Alkalien.

3-Nitro-phenylstibonsäure $C_6H_6O_5NSb = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot SbO(OH)_2$. *B.* Beim Nitrieren von Phenylstibonsäure mit Salpetersäure (D: 1,515) (H. SCHMIDT, *A.* **421**, 202; Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 287709; *C.* **1915** II, 991; *Frdl.* **12**, 848) oder mit Salpeterschwefelsäure (SCH.; Ch. F. v. H.; MORGAN, MICKLETHWAIT, *Soc.* **99**, 2294). — Schmilzt nicht bis 290°

[1]) Zur Nomenklatur vgl. S. 425 Anm. 1. — An der Phenylstibonsäure wurde von H. SCHMIDT (*A.* **421**, 179) die Beobachtung gemacht, daß sie in freiem Zustande polymer ist. Die Neigung zur Polymerisation dürfte allen oben behandelten Stibonsäuren gemeinsam sein (vgl. a. SCH., *A.* **421**, 210).

(Mo., Mı.); verpufft beim Erhitzen (Ch. F. v. H., D. R. P. 287709). Löslich in siedendem Eisessig (Mo., Mı.; Sch.). Leicht löslich in Alkalien und Alkalicarbonaten mit gelber Farbe (Ch. F. v. H., D. R. P. 287709). — Liefert bei der Reduktion mit Zinnchlorür und alkoh. Salzsäure das Hydrochlorid des [3-Amino-phenyl]-dichlorstibins (Sch., *A.* **421**, 223; Ch. F. v. H., D. R. P. 268451, 270488; *C.* **1914** I, 309, 929; *Frdl.* **11**, 1094, 1095). Beim Erhitzen mit Phosphorpentabromid in Chloroform auf 100—110° entsteht 3-Brom-1-nitro-benzol (Mo., Mı.).

4-Chlor-3-nitro-phenylstibonsäure $C_6H_5O_5NClSb = O_2N\cdot C_6H_3Cl\cdot SbO(OH)_2$. *B.* Beim Behandeln von 4-Chlor-phenylstibonsäure mit Salpeterschwefelsäure (H. Schmidt, *A.* **421**, 208; Chem. Fabr. v. Heyden, D. R. P. 262236; *C.* **1913** II, 554; *Frdl.* **11**, 1092). — Schwach gefärbtes amorphes Pulver (aus Alkohol). Zersetzt sich beim Erhitzen unter Feuererscheinung. Leicht löslich in warmem Alkohol. — Liefert bei der Reduktion mit Zinnchlorür und alkoh. Salzsäure [4-Chlor-3-amino-phenyl]-dichlorstibin (Sch., *A.* **421**, 231; vgl. Ch. F. v. H., D. R. P. 269205; *C.* **1914** I, 590; *Frdl.* **11**, 1088). Beim Behandeln mit starker Salzsäure entsteht die nachfolgende Verbindung (Sch.). Liefert beim Erwärmen mit Kalilauge 3-Nitro-4-oxy-phenylstibonsäure (Sch., *A.* **421**, 212; Ch. F. v. H., D. R. P. 262236).

4-Chlor-3-nitro-phenylorthostibonsäure-tetrachlorid, [4-Chlor-3-nitro-phenyl]-antimontetrachlorid $C_6H_3O_2NCl_5Sb = O_2N\cdot C_6H_3Cl\cdot SbCl_4$. *B.* Beim Behandeln von 4-Chlor-3-nitro-phenylstibonsäure mit starker Salzsäure (H. Schmidt, *A.* **421**, 210). — Krystalle mit $5H_2O$. F: ca. 80°. Verliert im Exsiccator leicht 4 Mol Krystallwasser und sintert dann gegen 122°. Sehr leicht löslich in Äther, löslich in heißem Chloroform, fast unlöslich in Benzol. — Liefert mit Wasser 4-Chlor-3-nitro-phenylstibonsäure zurück.

2.4-Dinitro-phenylstibonsäure $C_6H_5O_7N_2Sb = (O_2N)_2C_6H_3\cdot SbO(OH)_2$. *B.* Aus 2.4-Dinitro-benzoldiazoniumsulfat und Antimontrichlorid in schwefelsaurer Lösung oder aus 2.4-Dinitro-benzoldiazoniumnitrat und Kaliumantimonyltartrat in wäßr. Lösung (Chem. Fabr. v. Heyden, D. R. P. 296940; *C.* **1917** I, 715; *Frdl.* **13**, 981). — Bräunliches Pulver. Verpufft beim Erhitzen unter Feuererscheinung. Leicht löslich in Alkalien.

B. Stibonsäuren der Oxy-Verbindungen.

Stibonsäuren des Phenols $C_6H_6O = C_6H_5\cdot OH$.

4-Oxy-phenylstibonsäure $C_6H_7O_4Sb = HO\cdot C_6H_4\cdot SbO(OH)_2$. *B.* Aus diazotiertem 4-Amino-phenol und Antimontrioxyd in alkal. Lösung (H. Schmidt, *A.* **429**, 147; Chem. Fabr. v. Heyden, D. R. P. 254421; *C.* **1913** I, 345; *Frdl.* **11**, 1085). — Farbloses Pulver. Ist bei 270° noch nicht geschmolzen (Sch.). Leicht löslich in Methanol, löslich in siedendem Wasser; leicht löslich in Alkalien, Alkalicarbonat-Lösung und Ammoniak (Sch.; Ch. F. v. H., D. R. P. 254421). — Bei der Reduktion eines Gemisches mit 4-Oxy-phenylarsonsäure durch alkal. $Na_2S_2O_4$-Lösung entsteht eine Stibarseno-Verbindung [braunschwarzes Pulver; unlöslich in Wasser, löslich in Methanol, Alkohol, Aceton, Pyridin und verd. Natronlauge] (Höchster Farbw., D. R. P. 270255; *C.* **1914** I, 829; *Frdl.* **11**, 1075). — Gibt mit Eisenchlorid in wäßr. Lösung eine violette Färbung (Sch.). — Die Alkalisalze können aus ihrer Lösung in verd. Alkalien durch Kochsalz ausgesalzen werden (v. H., D. R. P. 254421).

3-Nitro-4-oxy-phenylstibonsäure $C_6H_6O_6NSb = HO\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot SbO(OH)_2$. *B.* Beim Erhitzen von 4-Chlor-3-nitro-phenylstibonsäure (H. Schmidt, *A.* **421**, 212; Chem. Fabr. v. Heyden, D. R. P. 262236; *C.* **1913** II, 554; *Frdl.* **11**, 1092) oder von 3-Nitro-4-acetamino-phenylstibonsäure (v. H., D. R. P. 259875; *C.* **1913** I, 1944; *Frdl.* **11**, 1092) mit Kalilauge. — Gelbliches Pulver. Verpufft beim Erhitzen unter Feuererscheinung. Leicht löslich in Methanol und siedendem Eisessig (Sch.). Leicht löslich in Alkalien, Alkalicarbonaten und Ammoniak (Sch.; v. H., D. R. P. 259875). — Gibt bei der Reduktion mit alkal. $Na_2S_2O_4$-Lösung in der Kälte 3-Amino-4-oxy-phenylstibonsäure (S. 521) (v. H., D. R. P. 270488; *C.* **1914** I, 929; *Frdl.* **11**, 1094), bei 40° 3.3'-Diamino-4.4'-dioxy-antimonobenzol (S. 521) (v. H., D. R. P. 268451; *C.* **1914** I, 309; *Frdl.* **11**, 1096). Wird durch Natriumamalgam in Wasser zu 3-Amino-4-oxy-phenylstibonsäure reduziert (v. H., D. R. P. 270488). — Kaliumsalz. Scharlachrotes Krystallpulver. Leicht löslich in Wasser (v. H., D. R. P. 262236).

C. Stibonsäuren der Amine.

Stibonsäuren des Anilins $C_6H_7N = H_2N \cdot C_6H_5$.

1-Amino-benzol-stibonsäure-(3), 3-Amino-phenylstibonsäure $C_6H_8O_3NSb = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot SbO(OH)_2$. *B.* Bei der Oxydation von [3-Amino-phenyl]-antimonoxyd (S. 517) mit Wasserstoffperoxyd (MAY, *Soc.* **101**, 1035; H. SCHMIDT, *A.* **421**, 226, 230; Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 268451, 270488; *C.* **1914** I, 309, 929; *Frdl.* **11**, 1094, 1096). — Pulver. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen (SCH.; v. H., D. R. P. 270488). Unlöslich in organischen Lösungsmitteln; leicht löslich in Säuren und Alkalien (SCH.; v. H.). — Geht beim Behandeln mit starker Salzsäure in 3-Amino-phenyl-antimontetrachlorid (s. u.) über (SCH.).

3-Acetamino-phenylstibonsäure $C_8H_{10}O_4NSb = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot SbO(OH)_2$. *B.* Bei mehrstündigem Rühren einer Lösung von 3-Amino-phenylstibonsäure in sehr verd. Natronlauge mit Essigsäureanhydrid (Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 284231; *C.* **1915** II, 53, *Frdl.* **12**, 849). — Schwach gefärbtes Pulver. Leicht löslich in Alkalien.

3-Amino-phenylorthostibonsäure-tetrachlorid, 3-Amino-phenyl-antimontetrachlorid $C_6H_6NCl_4Sb = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot SbCl_4$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Behandeln von 3-Amino-phenylstibonsäure mit starker Salzsäure (H. SCHMIDT, *A.* **421**, 228). — $C_6H_6NCl_4Sb + HCl + 1{,}5H_2O$. Krystalle. Zersetzt sich oberhalb 190°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

1-Amino-benzol-stibonsäure-(4), 4-Amino-phenylstibonsäure $C_6H_8O_3NSb = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot SbO(OH)_2$. *B.* Beim Erwärmen von 4-Acetamino-phenylstibonsäure mit verd. Kalilauge auf 90° (H. SCHMIDT, *A.* **429**, 145; vgl. a. Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 254421, 270488; *C.* **1913** I, 345; **1914** I, 929; *Frdl.* **11**, 1086, 1093). — Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen (SCH.; v. H., D. R. P. 270488). Leicht löslich in verd. Säuren und Alkalien. — Beim Diazotieren und Kuppeln mit β-Naphthol entsteht ein roter Azofarbstoff (v. H., D. R. P. 254421). — Natriumsalz. Leicht löslich in Wasser (v. H., D. R. P. 270488). — Verfahren zur Darstellung neutral reagierender, löslicher Alkalisalze: v. H., D. R. P. 267083; *C.* **1913** II, 2013; *Frdl.* **11**, 1089.

4-Salicylalamino-phenylstibonsäure $C_{13}H_{12}O_4NSb = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot C_6H_4 \cdot SbO(OH)_2$. *B.* Beim Schütteln von 4-Amino-phenylstibonsäure mit Salicylaldehyd in verd. Essigsäure (Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 254421, 284231; *C.* **1913** I, 345; **1915** II, 53; *Frdl.* **11**, 1086; **12**, 848). — Gelbes Pulver. Leicht löslich in Alkalien.

4-Acetamino-phenylstibonsäure $C_8H_{10}O_4NSb = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot SbO(OH)_2$. *B.* Beim Umsetzen von diazotiertem N-Acetyl-p-phenylendiamin mit Natriumantimonit-Lösung (Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 254421; *C.* **1913** I, 345; *Frdl.* **11**, 1084). — Leicht löslich in Alkalien, Alkalicarbonaten und Ammoniak (v. H., D. R. P. 254421). — Gibt beim Nitrieren 3-Nitro-4-acetamino-phenylstibonsäure (s. u.) (v. H., D. R. P. 259875; *C.* **1913** I, 1944; *Frdl.* **11**, 1092). Wird beim Kochen mit konz. Salzsäure völlig zersetzt; beim Erwärmen mit verd. Kalilauge erhält man 4-Amino-phenylstibonsäure (H. SCHMIDT, *A.* **429**, 145; vgl. v. H., D. R. P. 270488; *C.* **1914** I, 929; *Frdl.* **11**, 1093). Bei der Reduktion eines Gemisches mit [N-Phenyl-glycin]-arsonsäure-(4) mit $Na_2S_2O_4$ entsteht eine Stibarseno-Verbindung [braunschwarzes Pulver; unlöslich in Wasser, löslich in Methanol, Alkohol, Aceton und Pyridin] (Höchster Farbw., D. R. P. 270255; *C.* **1914** I, 829; *Frdl.* **11**, 1074). — Natriumsalz. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkali (v. H., D. R. P. 254421). Pharmakologisches Verhalten: UHLENHUTH, MULZER, HÜGEL, *Dtsch. med. Wchschr.* **39** [1913], 393, 2457. — Verfahren zur Herstellung neutral reagierender, löslicher Alkalisalze: v. H., D. R. P. 267083; *C.* **1913** II, 2013; *Frdl.* **11**, 1089.

4-Benzolsulfamino-phenylstibonsäure $C_{12}H_{12}O_5NSSb = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot SbO(OH)_2$. *B.* Aus 4-Amino-phenylstibonsäure und Benzolsulfochlorid in alkal. Lösung (Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 284231; *C.* **1915** II, 53; *Frdl.* **12**, 848). — Schwach gefärbtes Pulver. Unlöslich in Wasser und in verd. Säuren, leicht löslich in Alkalien. — Pharmakologisches Verhalten des Natriumsalzes: UHLENHUTH, MULZER, HÜGEL, *Dtsch. med. Wchschr.* **39** [1913], 393, 2457.

3-Nitro-4-acetamino-phenylstibonsäure $C_8H_9O_6N_2Sb = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot SbO(OH)_2$. *B.* Beim Nitrieren von 4-Acetamino-phenylstibonsäure mit Salpetersäure (D: 1,52) in Eisessig-Schwefelsäure unterhalb 0° (Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 259875, 287709; *C.* **1913** I, 1944; **1915** II, 991; *Frdl.* **11**, 1092; **12**, 848). — Gelbbraunes Pulver. Verpufft beim Erhitzen. Leicht löslich in Alkalien, Alkalicarbonaten und Ammoniak. — Gibt beim Erhitzen mit Kalilauge 3-Nitro-4-oxy-phenylstibonsäure (v. H., D. R. P. 259875).

D. Stibonsäuren der Oxy-amine.

3 - Amino - 4 - oxy - phenylstibonsäure $C_6H_8O_4NSb$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von 3-Nitro-4-oxy-phenylstibonsäure mit alkal. $Na_2S_2O_4$-Lösung oder mit Natriumamalgam in wäßr. Lösung (Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 270488; *C.* **1914** I, 929; *Frdl.* **11**, 1094). — Unbeständig. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Unlöslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln. Leicht löslich in Alkalien und Säuren.

$SbO(OH)_2$ · NH_2 · OH

E. Stibonsäuren der Arsonsäuren.

3-Nitro-benzol-arsonsäure-(1)-stibonsäure-(4) $C_6H_7O_8NAsSb$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotierter 3-Nitro-4-amino-phenylarsonsäure und Kaliumantimonyltartrat in neutraler oder schwach saurer Lösung (Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 296940; *C.* **1917** I, 715; *Frdl.* **13**, 980). — Bräunliches Pulver. Verpufft beim Erhitzen. Leicht löslich in Alkalien.

$SbO(OH)_2$ · NO_2 · $AsO(OH)_2$

5. Antimonanaloga der Azo-Verbindungen (Antimono- und Stibarseno-Verbindungen).

Verbindungen, die vom Typus R·Sb:SbH bezw. R·As:SbH ableitbar sind.)

Antimonobenzol $C_{12}H_{10}Sb_2 = C_6H_5 \cdot Sb:Sb \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Reduktion von phenylstibonsaurem Natrium mit $Na_2S_2O_4$-Lösung bei 30° (Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 268451; *C.* **1914** I, 309; *Frdl.* **11**, 1095; vgl. H. SCHMIDT, *A.* **421**, 221). — Hellgelbe Krystalle (aus Chloroform). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Eisessig. — Liefert beim Behandeln mit Oxydationsmitteln, z. B. Wasserstoffperoxyd, Phenylstibonsäure.

3.3′ - Diamino - antimonobenzol $C_{12}H_{12}N_2Sb_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von salzsaurem [3-Amino-phenyl]-antimondichlorid (S. 514) mit überschüssigem Natriumhypophosphit in Wasser oder Methanol (H. SCHMIDT, *A.* **421**, 230; Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 268451; *C.* **1914** I, 309; *Frdl.* **11**, 1094). Beim Erwärmen von [3-Amino-phenyl]-antimonoxyd mit $Na_2S_2O_4$ in schwach alkal. Lösung (v. H.). — Hellgelbes Pulver. Unlöslich in Wasser und Alkalien. Die Lösung in Essigsäure wird bald braun. Wird beim Eintragen in verd. Salzsäure bald schwarz unter Abscheidung von Antimon.

H_2N · Sb:Sb · H_2N

3.3′-Bis-acetamino-antimonobenzol $C_{16}H_{16}O_2N_2Sb_2 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot Sb:Sb \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von 3.3′-Diamino-antimonobenzol mit Essigsäureanhydrid (Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 284231; *C.* **1915** II, 53; *Frdl.* **12**, 849). — Gelbes Pulver. Unlöslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln.

3.3′-Diamino-4.4′-dioxy-antimonobenzol $C_{12}H_{12}O_2N_2Sb_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von 3-Nitro-4-oxy-phenylstibonsäure mit alkal. $Na_2S_2O_4$-Lösung auf 40° (Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 268451; *C.* **1914** I, 309; *Frdl.* **11**, 1096). — Rotbrauner Niederschlag. Leicht löslich in verd. Säuren und Alkalien. — Wird sehr leicht durch Luft oder in alkal. Lösung durch Wasserstoffperoxyd unter Entfärbung oxydiert. Wird durch Salzsäure verändert.

NH_2 · NH_2 · HO · Sb:Sb · OH

4-Oxy-stibarsenobenzol $C_{12}H_{10}OAsSb$ = ⟨ ⟩·Sb:As·⟨ ⟩·OH. *B.* Bei kurzem Kochen von Phenylantimonoxyd (S. 517) mit 4-Oxy-phenylarsin in Eisessig + Methanol (Höchster Farbw., D. R. P. 269744; *C.* **1914** I, 715; *Frdl.* **11**, 1078). — Braunes Pulver. Löslich in Alkalien.

3-Amino-4-oxy-stibarsenobenzol $C_{12}H_{11}ONAsSb$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus 3-Amino-4-oxy-phenylarsin und Phenyldichlorstibin in wenig Salzsäure enthaltendem Methanol bei Ausschluß von Sauerstoff (EHRLICH, KARRER, *B.* **46**, 3567; Höchster Farbw., D. R. P. 269743; *C.* **1914** I, 714; *Frdl.* **11**, 1077; vgl. a. GRÜTTNER, WIERNIK, *B.* **48**, 1757 Anm. 1). — $C_{12}H_{11}ONAsSb + HCl$. Braunes amorphes Pulver. Leicht löslich in Wasser, Methanol (E., K.), Glykol und Glycerin (H. F.). Leicht löslich in Alkalien und in verd. Salzsäure (E., K.; H. F.). — Sulfat. Schwer löslich in Wasser (E., K.). — $C_{12}H_{11}ONAsSb + HCl + AuCl_3$. Gelbbraunes Pulver. Leicht löslich in Wasser (H. F., D. R. P. 270259; *C.* **1914** I, 929; *Frdl.* **11**, 1067). — Verbindung des Hydrochlorids mit Osmiumchlorid. Braungrüner Niederschlag. Leicht löslich in Wasser (H. F., D. R. P. 270259).

$C_6H_5 \cdot Sb:As \cdot C_6H_3(NH_2) \cdot OH$

3-Amino-4′-acetamino-4-oxy-stibarsenobenzol $C_{14}H_{14}O_2N_2AsSb$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus 3-Amino-4-oxy-phenylarsin und (nicht näher beschriebenem) [4-Acetamino-phenyl]-dijodstibin in Eisessig + methylalkoholischer Salzsäure (EHRLICH, KARRER, *B.* **46**, 3568). — Amorphes Pulver. Leicht löslich in Wasser und Methanol. Löslich in Natronlauge. — Physiologische Wirkung: E., K., *B.* **46**, 3567.

$CH_3 \cdot CO \cdot HN \cdot C_6H_4 \cdot Sb:As \cdot C_6H_3(NH_2) \cdot OH$

XXV. C-Wismut-Verbindungen.

1. Bismutine.

(Verbindungen vom Typus R·BiH_2.)

Tricyclohexylbismutin, Wismuttricyclohexyl, Tricyclohexylwismut $C_{18}H_{33}Bi = (C_6H_{11})_3Bi$. *B.* Entsteht anscheinend aus Cyclohexylmagnesiumbromid beim Behandeln mit Wismuttribromid in Äther in einer Kohlensäure-Atmosphäre (GRÜTTNER, *B.* **47**, 3264). — Nadeln. — Zersetzt sich bald an der Luft, besonders in Lösung. Reduziert Silbernitrat-Lösung.

Triphenylbismutin, Wismuttriphenyl, Triphenylwismut $C_{18}H_{15}Bi = (C_6H_5)_3Bi$ *(S. 898)*. *B.* Aus Phenylwismutdibromid beim Erhitzen mit Natrium und Toluol (CHALLENGER, *Soc.* **109**, 250). Neben anderen Produkten bei der Einw. von Phenylmagnesiumbromid oder Äthylmagnesiumbromid in Äther auf Triphenylwismutdibromid oder von Äthylmagnesiumbromid in Äther auf Diphenylwismutbromid (CH., *Soc.* **105**, 2214, 2216). Aus Quecksilberdiphenyl beim Erhitzen mit metallischem Wismut auf 250° (HILPERT, GRÜTTNER, *B.* **46**, 1685). — F: 76° (PASCAL, *Bl.* [4] **11**, 599; CAMBI, *R. A. L.* [5] **21** I, 776). D_4^{15} (fest): 1,952; D_4^{75} (flüssig): 1,715 (P., *C. r.* **156**, 1905). n_D^{75}: 1,7040 (P., *C. r.* **156**, 1905). Thermische Analyse der binären Systeme mit Triphenylphosphin (Eutektikum bei 42° und 46 Gew.-% Triphenylphosphin) und Triphenylarsin (Eutektikum bei 40° und 27,5 Gew.-% Triphenylwismut): P., *Bl.* [4] **11**, 598; mit Quecksilberdiphenyl: CA. Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Äther: SCHAEFER, HEIN, *Z. anorg. Ch.* **100**, 301. — Liefert beim Behandeln mit Wismuttrichlorid in Äther Diphenylwismutchlorid (CH., ALLPRESS, *Soc.* **107**, 19). Mit Jodmonochlorid in Äther entstehen Diphenylwismutchlorid und Jodbenzol (CH., A., *Soc.* **107**, 19). Bei Einw. von Wismuttribromid in Äther bilden sich Diphenylwismutbromid und wenig Phenylwismutdibromid (CH., *Soc.* **109**, 250). Diphenylwismutbromid entsteht auch neben Jodbenzol beim Behandeln von Triphenylwismut mit Jodmonobromid in Äther (CH., A., *Soc.* **107**, 20). Triphenylwismut liefert beim Behandeln mit Jod in Äther Diphenylwismutjodid, Jodbenzol und ein rotes Produkt vom Schmelzpunkt ca. 194° (CH., A., *Soc.* **107**, 21). Reaktion mit Jod in Äther + Petroläther: CH., A., *Soc.* **107**, 22. Bei Einw. von Sulfurylchlorid in Petroläther entsteht Triphenylwismutdichlorid (CH., *Soc.* **109**, 251). Triphenylwismut wird durch kalte konzentrierte Schwefelsäure sowie durch Chlorsulfonsäure in Chloroform zersetzt (CH., *Soc.* **105**, 251). Beim Kochen mit Jodcyan in Benzol entsteht Diphenylwismutcyanid (S. 524) (CH., A., *Soc.* **107**, 20).

Diphenylwismutcyanid $C_{13}H_{10}NBi = (C_6H_5)_2Bi \cdot CN$. Siehe S. 524 bei Diphenylwismuthydroxyd.

Tri-p-tolyl-bismutin, Wismut-tri-p-tolyl, Tri-p-tolyl-wismut $C_{21}H_{21}Bi = (CH_3 \cdot C_6H_4)_3Bi$ *(S. 898)*. *B.* Aus 4-Brom-toluol beim Behandeln mit Wismuttribromid und Magnesium in Äther (CHALLENGER, *Soc.* **109**, 250). — Liefert mit 0,5 Mol Wismuttrichlorid in Äther Di-p-tolyl-wismutchlorid.

Diphenyl-α-naphthyl-bismutin, Diphenyl-α-naphthyl-wismut $C_{22}H_{17}Bi = (C_6H_5)_2(C_{10}H_7)Bi$. *B.* Aus α-Naphthylmagnesiumbromid beim Erhitzen mit Diphenylwismutbromid in Äther (CHALLENGER, *Soc.* **105**, 2216). — Krystalle (aus Chloroform + Alkohol). F: 118° bis 119°; leicht löslich in Chloroform, Benzol und Toluol, schwer in Alkohol und Äther (CH.). — Liefert bei Einw. von 1 Mol Brom in Äther Diphenyl-α-naphthyl-wismutdibromid (CH.). Wird durch heiße konzentrierte Salzsäure unter Bildung von Benzol und Naphthalin zersetzt (CH.). Bei Einw. von Jodmonobromid in Chloroform + Äther entsteht 1-Jod-naphthalin (CH., ALLPRESS, *Soc.* **107**, 23).

Tri-α-naphthyl-bismutin, Wismut-tri-α-naphthyl, Tri-α-naphthyl-wismut $C_{30}H_{21}Bi = (C_{10}H_7)_3Bi$. *B.* Aus α-Naphthylmagnesiumbromid beim Behandeln mit Wismuttribromid in Äther (CHALLENGER, *Soc.* **105**, 2217). — Nadeln (aus Chloroform + Alkohol). F: 235°; ziemlich leicht löslich in Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol und Toluol, schwer löslich in heißem Alkohol, fast unlöslich in Äther und Petroläther (CH.). — Liefert beim Behandeln mit Brom in Chloroform Tri-α-naphthyl-wismutdibromid (CH.). Einw. von Jodmonochlorid, von Jodmonobromid und von Jod: CH., ALLPRESS, *Soc.* **107**, 22. Tri-α-naphthyl-wismut wird durch heiße konzentrierte Salzsäure unter Bildung von Naphthalin und Wismuttrichlorid zersetzt (CH.).

2. Hydroxybismutine.

[Verbindungen vom Typus $R \cdot Bi^{III}H \cdot OH$ bezw. $R \cdot Bi^{V}H_2O$ bezw. $R \cdot Bi^{V}H_2(OH)_2$.]

Diphenylwismuthydroxyd $C_{12}H_{11}OBi = (C_6H_5)_2Bi \cdot OH$ bezw. seine Salze $(C_6H_5)_2Bi \cdot Ac$ *(S. 899)*. — Diphenylwismutchlorid $(C_6H_5)_2BiCl$. *B.* Aus Triphenylwismut beim Behandeln mit Wismuttrichlorid oder Jodmonochlorid in Äther (CHALLENGER, ALLPRESS, *Soc.* **107**, 19). Krystalle (aus Benzol). F: 184—185°. Ziemlich leicht löslich in Benzol, Toluol und Chloroform, ziemlich schwer in Äther und Petroläther. Wird durch Alkohol und Wasser zersetzt. Spaltet beim Aufbewahren im geschlossenen Rohr sowie bei Einw. von konz. Salzsäure Benzol ab. — Diphenylwismutbromid $(C_6H_5)_2BiBr$. *B.* Aus Triphenylwismut beim Behandeln mit Jodmonobromid in Äther (CH., A., *Soc.* **107**, 20). Aus Triphenylwismutdibromid beim Kochen in trocknem Benzol oder beim Behandeln mit Phenylmagnesiumbromid oder Äthylmagnesiumbromid in Äther, neben anderen Produkten (CH., *Soc.* **105**, 2213). Liefert beim Behandeln mit Brom in Chloroform Phenylwismutdibromid und Brombenzol (CH.). Bei Einw. von Äthylmagnesiumbromid in Äther entsteht Triphenylwismut (CH.). Mit α-Naphthylmagnesiumbromid bildet sich Diphenyl-α-naphthyl-wismut (CH.). Reaktion mit Jodmonochlorid in Äther: CH., A., *Soc.* **107**, 24. — Diphenylwismutjodid $(C_6H_5)_2BiI$. *B.* Aus Triphenylwismut beim Behandeln mit Jod in Äther, neben anderen Produkten (CH., A., *Soc.* **107**, 21). F: 134°. Liefert beim Behandeln mit Brom Phenylwismutdibromid. — Diphenylwismutcyanid $(C_6H_5)_2Bi \cdot CN$. *B.* Beim Erhitzen von Triphenylwismut mit Jodcyan in Benzol (CHALLENGER, ALLPRESS, *Soc.* **107**, 20). Nadeln (aus Alkohol). F: ca. 210° (Zers.). Schwer löslich in Alkohol und Benzol, sehr schwer in Äther und Petroläther. Liefert beim Erwärmen in Alkohol Blausäure und Triphenylwismut. Bei Einw. von heißer konzentrierter Salzsäure entstehen Benzol und Blausäure. Diphenylwismutcyanid liefert beim Behandeln mit Silbernitrat-Lösung Silbercyanid.

Triphenylwismutdihydroxyd $C_{18}H_{17}O_2Bi = (C_6H_5)_3Bi(OH)_2$ bezw. seine Salze $(C_6H_5)_3BiAc_2$ *(S. 899)*. Die Lösung des Hydroxyds liefert mit Pikrinsäure und mit Weinsäure krystalline Niederschläge (CHALLENGER, *Soc.* **109**, 251). — Triphenylwismutdichlorid $(C_6H_5)_3BiCl_2$. *B.* Aus Triphenylwismut beim Behandeln mit Sulfurylchlorid in Petroläther (CH., *Soc.* **109**, 251). Schmilzt je nach der Geschwindigkeit des Erhitzens zwischen 136° und 150° (SCHAEFER, HEIN, *Z. anorg. Ch.* **100**, 302). Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Chloroform: SCH., H. Reaktion mit Schwefelsäure und mit Chlorsulfonsäure: CH. — Triphenylwismutdibromid $(C_6H_5)_3BiBr_2$. Nadeln (aus Petroläther). F: 118° bei langsamem, 123—124° bei raschem Erhitzen; die gepulverte Substanz schmilzt niedriger als die nicht gepulverte (CH., *Soc.* **105**, 2213). Zersetzt sich beim Erhitzen auf 100° im Rohr. Beim Kochen in Benzol entsteht Diphenylwismutbromid. Bei der Einw. von Äthylmagnesiumbromid in Äther bilden sich Triphenylwismut und Diphenylwismutbromid. Mit Phenylmagnesiumbromid in Äther wurden Triphenylwismut, Diphenylwismutbromid und Phenylwismutdibromid erhalten. — Triphenylwismutdiacetat $(C_6H_5)_3Bi(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. F: 148° bis 150° (CH., *Soc.* **109**, 251).

Di-p-tolyl-wismuthydroxyd $C_{14}H_{15}OBi = (CH_3 \cdot C_6H_4)_2Bi \cdot OH$ bezw. seine Salze $(CH_3 \cdot C_6H_4)_2Bi \cdot Ac$. — Di-p-tolyl-wismutchlorid $(CH_3 \cdot C_6H_4)_2BiCl$. *B.* Aus Tri-p-tolylwismut beim Behandeln mit 0,5 Mol Wismuttrichlorid in Äther (CHALLENGER, *Soc.* **109**, 250). F: 181,5°.

Diphenyl-α-naphthyl-wismutdibromid $C_{22}H_{17}Br_2Bi = (C_6H_5)_2(C_{10}H_7)BiBr_2$. *B.* Aus Diphenyl-α-naphthylwismut beim Behandeln mit Brom in Äther (CHALLENGER, *Soc.* **105**, 2217). — Gelbe Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 140°. Zersetzt sich beim Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 100°. Ist ziemlich beständig gegen konz. Salzsäure.

Tri-α-naphthyl-wismutdibromid $C_{30}H_{21}Br_2Bi = (C_{10}H_7)_3BiBr_2$. *B.* Aus Tri-α-naphthyl-wismut bei Einw. von Brom in Chloroform (CHALLENGER, *Soc.* **105**, 2218). — Gelbe Krystalle (aus Chloroform + Petroläther). Schmilzt bei ziemlich raschem Erhitzen bei etwa 119—121°. Zersetzt sich beim Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 100°.

3. Verbindungen vom Typus $R \cdot Bi(OH)_2$.

Phenylwismutdibromid $C_6H_5Br_2Bi = C_6H_5 \cdot BiBr_2$. *B.* Aus Diphenylwismutbromid beim Behandeln mit Brom in Chloroform (CHALLENGER, *Soc.* **105**, 2215). Neben anderen Produkten aus Triphenylwismutdibromid beim Behandeln mit Phenylmagnesiumbromid in Äther (CH., *Soc.* **105**, 2214). Bei Einw. von Brom auf Diphenylwismutjodid (CH., ALLPRESS, *Soc.* **107**, 21). In geringer Menge neben Diphenylwismutbromid aus Triphenylwismut beim Behandeln mit Wismuttribromid in Äther (CH., *Soc.* **109**, 250). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). F: 205—206° (CH., *Soc.* **105**, 2215). — Liefert beim Erhitzen mit Natrium in Toluol Triphenylwismut (CH., *Soc.* **109**, 250).

XXVI. C-Silicium-Verbindungen.

1. Abkömmlinge des Monosilans SiH_4, Verbindungen, die vom Typus $R \cdot SiH_3$ ableitbar sind.

A. Derivate der Kohlenwasserstoffe, die die Gruppe SiH_3 einmal enthalten.

Monosilane $C_nH_{2n-4}Si$.

1. **Phenylmonosilan** $C_6H_8Si = C_6H_5 \cdot SiH_3$.

Trimethylphenylmonosilan, Siliciumtrimethylphenyl, Trimethylphenylsilicium $C_9H_{14}Si = (CH_3)_3(C_6H_5)Si$. *B.* Aus Phenylsiliciumtrichlorid (S. 536) beim Behandeln mit 3,3 Mol Methylmagnesiumbromid in Äther (BYGDÉN, *B.* **45**, 710). — Flüssigkeit von eigentümlichem Geruch. $Kp_{759,4}$: 171,5—171,7° (korr.); D_4^{15}: 0,873 (B.). Absorption von Röntgenstrahlen: AURÉN, *C.* **1917** II, 520.

Dimethyläthylphenylmonosilan, Siliciumdimethyläthylphenyl, Dimethyläthylphenylsilicium $C_{10}H_{16}Si = (CH_3)_2(C_2H_5)(C_6H_5)Si$. *B.* Aus Äthylphenylsiliciumdichlorid (S. 532) beim Behandeln mit 2,3 Mol Methylmagnesiumbromid in Äther (BYGDÉN, *B.* **45**, 711). — Kp_{759}: 197,6—198,6° (korr.). D_4^{15}: 0,881.

Triäthylphenylmonosilan, Siliciumtriäthylphenyl, Triäthylphenylsilicium $C_{12}H_{20}Si = (C_2H_5)_3(C_6H_5)Si$ *(S. 901)*. *B.* Aus Phenylsiliciumtrichlorid (S. 536) bei Einw. von Äthylmagnesiumbromid (BYGDÉN, *B.* **45**, 711). Aus [4-Triäthylsilyl-phenyl]-magnesiumbromid (S. 556) beim Behandeln mit Wasser (GRÜTTNER, KRAUSE, *B.* **50**, 1565). — $Kp_{763,1}$: 238,2—238,4° (korr.); D_4^{15}: 0,894 (B.).

Tetraphenylmonosilan, Siliciumtetraphenyl, Tetraphenylsilicium $C_{24}H_{20}Si = (C_6H_5)_4Si$ *(S. 901)*. Thermische Analyse des Systems mit Tetraphenyläthylen (Eutektikum bei 188,2° und 41,5 Gew.-% Siliciumtetraphenyl): PASCAL, NORMAND, *Bl.* [4] **13**, 888; der binären Systeme mit Zinntetraphenyl und mit Bleitetraphenyl: PA., *Bl.* [4] **11**, 323. Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Chloroform: PURVIS, *Soc.* **105**, 1377.

Diphenyl - methylen - monosilan, Silicium - diphenyl - methylen $C_{13}H_{12}Si = (C_6H_5)_2(CH_2:)Si$. Über eine Verbindung, der nach SCHLENK (*A.* **394**, 221) diese Konstitution zukommt, vgl. KIPPING, *Soc.* **1927**, 105.

Triäthyl-[4-chlor-phenyl]-monosilan, Silicium-triäthyl-[4-chlor-phenyl], Triäthyl-[4-chlor-phenyl]-silicium $C_{12}H_{19}ClSi = (C_2H_5)_3(C_6H_4Cl)Si$ *(vgl. S. 902)*. *B.* Aus [4-Chlor-phenyl]-siliciumtrichlorid (S. 536) bei Einw. von Äthylmagnesiumbromid in Äther (GRÜTTNER, KRAUSE, *B.* **50**, 1564). — Flüssigkeit von schwachem Geruch. $Kp_{14,5}$: 137° (unkorr.); Kp_{760}: 261—262° (unkorr.). $D_4^{9,6}$: 1,0056; $D_4^{18,5}$: 0,9971. $n_\alpha^{9,6}$: 1,5178; $n_D^{9,6}$: 1,5219; $n_\beta^{9,6}$: 1,5326; $n_\gamma^{9,6}$: 1,5417. — Liefert bei Einw. von Diphenylchlorarsin in Äther + Essigester bei Gegenwart von Natrium Triäthyl-[4-diphenylarsino-phenyl]-monosilan (S. 530).

Tripropyl-[4-chlor-phenyl]-monosilan, Silicium-tripropyl-[4-chlor-phenyl], Tripropyl-[4-chlor-phenyl]-silicium $C_{15}H_{25}ClSi = (C_2H_5 \cdot CH_2)_3(C_6H_4Cl)Si$. *B.* Aus [4-Chlor-phenyl]-siliciumtrichlorid (S. 536) beim Behandeln mit Propylmagnesiumchlorid in Äther (GRÜTTNER, KRAUSE, *B.* **50**, 1564). — Öl von schwachem Geruch. Kp_{14}: 160° (unkorr.). $D_{4\,vac.}^{14}$: 0,9663; $D_{4\,vac.}^{9}$: 0,9708. n_α^{9}: 1,50835; n_D^{9}: 1,51234; n_β^{9}: 1,52225; n_γ^{9}: 1,53059.

Triäthyl-[4-brom-phenyl]-monosilan, Silicium-triäthyl-[4-brom-phenyl], Triäthyl-[4-brom-phenyl]-silicium $C_{12}H_{19}BrSi = (C_2H_5)_3(C_6H_4Br)Si$. *B.* Durch Kochen von Äthylmagnesiumbromid mit [4-Brom-phenyl]-siliciumtrichlorid (S. 537) in äther. Lösung (GRÜTTNER, KRAUSE, *B.* **50**, 1563). — Kp_{14}: 149° (unkorr.). $D_{4\,vac.}^{21}$: 1,1643. n_α^{21}: 1,52836; n_D^{21}: 1,53280; n_β^{21}: 1,54411; n_γ^{21}: 1,55395. — Mit Magnesium in Äther bei Gegenwart von wenig Jod entsteht [4-Triäthylsilyl-phenyl]-magnesiumbromid (S. 556).

Diäthyl-phenyl-[4-brom-phenyl]-monosilan, Silicium-diäthyl-phenyl-[4-brom-phenyl], Diäthyl-phenyl-[4-brom-phenyl]-silicium $C_{16}H_{19}BrSi = (C_2H_5)_2(C_6H_5)(C_6H_4Br)Si$. *B.* Beim Kochen von Phenyl-[4-brom-phenyl]-siliciumdichlorid (S. 534) mit Äthylmagnesiumbromid in Äther und Erhitzen des vom Äther befreiten Reaktionsgemisches auf ca. 140° (GRÜTTNER, CAUER, *B.* **51**, 1291). — $Kp_{13,5}$: 203—203,5°. $D_{4\,vac.}^{19,7}$: 1,2156. $n_\alpha^{17,9}$: 1,57794; $n_D^{17,9}$: 1,58351; $n_\beta^{17,9}$: 1,59781; $n_\gamma^{17,9}$: 1,61035.

Triäthyl-[4-jod-phenyl]-monosilan, Silicium-triäthyl-[4-jod-phenyl], Triäthyl-[4-jod-phenyl]-silicium $C_{12}H_{19}ISi = (C_2H_5)_3(C_6H_4I)Si$. *B.* Aus [4-Triäthylsilyl-phenyl]-magnesiumbromid (S. 556) bei Einw. von Jod in Äther (GRÜTTNER, KRAUSE, *B.* **50**, 1565). — Kp_{13}: 165° (unkorr.). $D_{4\,vac.}^{18}$: 1,3342. n_α^{20}: 1,55711; n_D^{20}: 1,56233; n_β^{20}: 1,57578; n_γ^{20}: 1,58709.

2. Benzylmonosilan $C_7H_{10}Si = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SiH_3$.

Trimethylbenzylmonosilan, Silicium-trimethylbenzyl, Trimethylbenzylsilicium $C_{10}H_{16}Si = (CH_3)_3(C_6H_5 \cdot CH_2)Si$. *B.* Aus Benzylsiliciumtrichlorid (S. 537) bei Einw. von 3,3 Mol Methylmagnesiumbromid in Äther (BYGDÉN, *B.* **45**, 712). — Flüssigkeit von starkem, an Anisöl erinnerndem Geruch. $Kp_{759,5}$: 191,2—191,4° (korr.); D_4^{15}: 0,872 (B., *B.* **45**, 712). — Einw. von Schwefelsäure: B., *J. pr.* [2] **96**, 89. Beim Behandeln mit Chlorsulfonsäure in Chloroform erhält man Trimethyl-[4-sulfo-benzyl]-monosilan (S. 528) (B., *J. pr.* [2] **96**, 89).

Äthylpropyldibenzylmonosilan, Siliciumäthylpropyldibenzyl, Äthylpropyldibenzylsilicium $C_{19}H_{26}Si = (C_2H_5)(C_2H_5 \cdot CH_2)(C_6H_5 \cdot CH_2)_2Si$. *B.* Aus Äthyldibenzylmonosilylchlorid (S. 531) bei Einw. von Propylmagnesiumbromid in Äther und Erhitzen des vom Äther befreiten Reaktionsgemisches auf 140—180° (CHALLENGER, KIPPING, *Soc.* **97**, 146). Aus Äthylpropylbenzylmonosilylchlorid *(Hptw. Bd. XVI, S. 905)* beim Behandeln mit Benzylmagnesiumbromid in Äther und Erhitzen des vom Äther befreiten Reaktionsgemisches auf ca. 140° (CH., K.). — Violett fluorescierende Flüssigkeit. Kp_{90}: 262—265°. Leichter als Wasser. Löslich in den meisten organischen Flüssigkeiten. — Liefert beim Behandeln mit Chlorsulfonsäure in Chloroform Äthyl-propyl-benzyl-[4-sulfo-benzyl]-monosilan und Äthyl-propyl-bis-[4-sulfo-benzyl]-monosilan.

3. [4-Äthyl-phenyl]-monosilan $C_8H_{12}Si = C_2H_5 \cdot C_6H_4 \cdot SiH_3$.

Triäthyl-[4-äthyl-phenyl]-monosilan $C_{14}H_{24}Si = (C_2H_5)_3(C_2H_5 \cdot C_6H_4)Si$. *B.* Beim Kochen von [4-Brom-phenyl]-siliciumtrichlorid (S. 537) mit überschüssigem Äthylmagnesiumbromid in Äther, Abdestillieren des Äthers und Erhitzen des Rückstandes auf 180° (GRÜTTNER, CAUER, *B.* **51**, 1292). — Kp_{18}: 117—118°. $D_4^{18,2}$: 0,8969. $n_\alpha^{20,7}$: 1,5027; $n_D^{20,7}$: 1,5067; $n_\beta^{20,7}$: 1,5170; $n_\gamma^{20,7}$: 1,5258.

Diäthyl-phenyl-[4-äthyl-phenyl]-monosilan $C_{18}H_{24}Si = (C_2H_5)_2(C_6H_5)(C_2H_5 \cdot C_6H_4)Si$. *B.* Beim Kochen von Phenyl-[4-brom-phenyl]-siliciumdichlorid (S. 534) mit Äthylmagnesiumbromid in Äther, Abdestillieren des Äthers und folgenden Erhitzen auf ca. 140° (GRÜTTNER, CAUER, *B.* **51**, 1291). — Kp_{14}: 169—170°. D_4^{19}: 0,9840. $n_\alpha^{16,8}$: 1,5572; $n_D^{16,8}$: 1,5623; $n_\beta^{16,8}$: 1,5756; $n_\gamma^{16,8}$: 1,5871.

B. Derivate der Kohlenwasserstoffe, die die Gruppe SiH_3 zweimal enthalten.

1.4-Bis-triäthylsilyl-benzol $C_{18}H_{34}Si_2 = (C_2H_5)_3Si \cdot C_6H_4 \cdot Si(C_2H_5)_3$. *B.* Beim Kochen von [4-Triäthylsilyl-phenyl]-siliciumtrichlorid (S. 537) mit Äthylmagnesiumbromid in Äther, Abdestillieren des Äthers und Erhitzen des Rückstandes auf 100° (GRÜTTNER, CAUER, *B.* **51**, 1289). — Flüssigkeit von schwachem Geruch. $Kp_{16,5}$: 195—196°. $D_4^{17,6}$: 0,8989. $n_\alpha^{15,7}$: 1,5056; $n_D^{15,7}$: 1,5094; $n_\beta^{15,7}$: 1,5195; $n_\gamma^{15,7}$: 1,5279. — Liefert bei Einw. von Brom in Gegenwart von Eisenspänen Triäthylsiliciumbromid (Ergw. Bd. III/IV, S. 581) und 1.4-Dibrom-benzol.

C. Monosilan-derivate der Oxy-Verbindungen.

Monosilan-derivate der Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-6}O$.

1. Monosilanderivat des α-Phenyl-äthylalkohols $C_8H_{10}O = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$.

Triäthyl-[4-(α-oxy-äthyl)-phenyl]-monosilan, α-[4-Triäthylsilyl-phenyl]-äthylalkohol $C_{14}H_{24}OSi = (C_2H_5)_3Si \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$. *B.* Aus [4-Triäthylsilyl-phenyl]-magnesiumbromid bei Einw. von Acetaldehyd in Äther (GRÜTTNER, CAUER, *B.* **51**, 1286). — Flüssigkeit von angenehmem Geruch. $Kp_{14,5}$: 173—174°. $D_4^{19,5}$: 0,9601. $n_\alpha^{17,2}$: 1,5140; $n_D^{17,2}$: 1,5182; $n_\beta^{17,2}$: 1,5289; $n_\gamma^{17,2}$: 1,5381. Unlöslich in Wasser, löslich in organischen Lösungsmitteln.

2. Monosilanderivat des α-Phenyl-propylalkohols $C_9H_{12}O = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C_2H_5$.

Triäthyl-[4-(α-oxy-propyl)-phenyl]-monosilan, α-[4-Triäthylsilyl-phenyl]-propylalkohol $C_{15}H_{26}OSi = (C_2H_5)_3Si \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot C_2H_5$. *B.* Aus [4-Triäthylsilylphenyl]-magnesiumbromid und Propionaldehyd in Äther (GRÜTTNER, CAUER, *B.* **51**, 1287). — Flüssigkeit von angenehmem Geruch. $Kp_{16,5}$: 185°. $D_4^{17,0}$: 0,9603. $n_\alpha^{18,0}$: 1,5124; $n_D^{18,0}$: 1,5166; $n_\beta^{18,0}$: 1,5273. Unlöslich in Wasser, löslich in organischen Lösungsmitteln.

3. Monosilanderivate der Oxy-Verbindungen $C_{10}H_{14}O$.

1. ***Monosilanderivat des α-Phenyl-butylalkohols*** $C_{10}H_{14}O = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$.

Triäthyl-[4-(α-oxy-butyl)-phenyl]-monosilan, α-[4-Triäthylsilyl-phenyl]-butylalkohol $C_{16}H_{28}OSi = (C_2H_5)_3Si \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus [4-Triäthylsilyl-phenyl]-magnesiumbromid und n-Butyraldehyd in Äther (GRÜTTNER, CAUER, *B.* **51**, 1287). — Flüssigkeit von angenehmem Geruch. Kp_{21}: 199—201°. D_4^{14}: 0,9546. n_α: 1,5037; n_D: 1,5075; n_β: 1,5174. Unlöslich in Wasser, löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

2. ***Monosilanderivat des Isopropyl-phenyl-carbinols*** $C_{10}H_{14}O = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH(CH_3)_2$.

Triäthyl-[4-(α-oxy-isobutyl)-phenyl]-monosilan, Isopropyl-[4-triäthylsilyl-phenyl]-carbinol $C_{16}H_{28}OSi = (C_2H_5)_3Si \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus [4-Triäthylsilyl-phenyl]-magnesiumbromid und Isobutyraldehyd in Äther (GRÜTTNER, CAUER, *B.* **51**, 1288). — Flüssigkeit von angenehmem Geruch. Kp_{18}: 190—192°. $D_4^{17,5}$: 0,9535. $n_\alpha^{19,2}$: 1,5082; $n_D^{19,2}$: 1,5121; $n_\beta^{19,2}$: 1,5223.

D. Monosilan-derivate der Sulfonsäuren.

Trimethyl-[4-sulfo-benzyl]-monosilan, ω-Trimethylsilyl-toluol-sulfonsäure-(4) $C_{10}H_{16}O_3SSi = (CH_3)_3Si \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$. *B.* Aus Trimethylbenzylmonosilan bei Einw. von Chlorsulfonsäure in Chloroform (BYGDÉN, *J. pr.* [2] **96**, 89). — Tafeln mit $2H_2O$ (aus dem Bariumsalz durch Schwefelsäure). Verwittert an trockner Luft nach längerer Zeit, zerfließt an feuchter Luft. Schmilzt beim Erhitzen im Capillarrohr zum Teil bei ca. 99° bis 100°, vollständig bei ca. 114°. Verliert über konz. Schwefelsäure 1 H_2O; das Monohydrat schmilzt bei 116—116,5° (korr.). Krystallisiert aus Benzol in Blättchen, aus Äther in Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser, Methanol, Alkohol, Eisessig und Äther, schwerer in Chloroform und Benzol, fast unlöslich in Petroläther. — Liefert bei der Kalischmelze 4-Oxy-benzoesäure, beim Kochen mit Kalilauge p-Toluolsulfonsäure. — Schmeckt bitter und adstringierend.

$NH_4C_{10}H_{15}O_3SSi + H_2O$. Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, ziemlich schwer in Benzol. — $LiC_{10}H_{15}O_3SSi + 2H_2O$. Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $NaC_{10}H_{15}O_3SSi + 2H_2O$. Blättchen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $KC_{10}H_{15}O_3SSi + H_2O$. Blättchen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $RbC_{10}H_{15}O_3SSi + H_2O$. Blättchen. Leicht löslich in Wasser. — $CsC_{10}H_{15}O_3SSi + 0,5H_2O$. Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich schwer in Alkohol. — $Cu(C_{10}H_{15}O_3SSi)_2 + 6H_2O$. Hellblaue Blättchen. Ziemlich schwer löslich in Wasser. Die Farbe vertieft sich nach Abgabe von 4 Mol Wasser. Das wasserfreie Salz ist grüngelb und zersetzt sich bei höherer Temperatur unter Braunfärbung. — $AgC_{10}H_{15}O_3SSi + 2H_2O$. Blättchen. Ziemlich schwer löslich in heißem Wasser. Wird beim Aufbewahren bräunlich. — $Mg(C_{10}H_{15}O_3SSi)_2 + 7,5H_2O$. Blättchen. Ziemlich schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol. — $Ca(C_{10}H_{15}O_3SSi)_2 + 2H_2O$. Nadeln oder Tafeln. Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Sr(C_{10}H_{15}O_3SSi)_2 + 2H_2O$. Nadeln. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem Wasser. — $Ba(C_{10}H_{15}O_3SSi)_2 + 2H_2O$. Nadeln. 100 g Wasser lösen bei 20° 0,73 g wasserfreies Salz, bei 100° etwa 2 g. — $Zn(C_{10}H_{15}O_3SSi)_2 + 6H_2O$. Blättchen oder Nadeln. F: ca. 130°. Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Cd(C_{10}H_{15}O_3SSi)_2 + 6H_2O$. Blättchen oder Nadeln. Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Pb(C_{10}H_{15}O_3SSi)_2 + 2H_2O$. Nadeln. 100 g Wasser lösen bei 20° 0,78 g wasserfreies Salz. — $Fe(C_{10}H_{15}O_3SSi)_2 + 7H_2O$. Fast farblose Blättchen. Ziemlich schwer löslich in Wasser. Wird bei 109° olivbraun. — $Ni(C_{10}H_{15}O_3SSi)_2 + 7H_2O$. Hellgrüne Nadeln oder Blättchen. Ziemlich schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol. Das wasserfreie Salz ist gelb. — $Co(C_{10}H_{15}O_3SSi)_2 + 8H_2O$. Lachsrote Blättchen. Ziemlich schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol. Das nach dem Trocknen im Exsiccator rosafarbene Salz wird bei etwa 105° rotviolett, bei etwa 140° tiefblau; zersetzt sich bei höherer Temperatur unter Braunfärbung. — Salz des Methylamins $C_{10}H_{16}O_3SSi + CH_3 \cdot NH_2$. Blättchen (aus Benzol). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Benzol. Schmilzt teilweise bei ca. 144°, vollständig bei ca. 172°. — Salz des Äthylamins $C_{10}H_{16}O_3SSi + C_2H_5 \cdot NH_2$. Prismen oder Tafeln (aus Benzol). F: 110,5—111,5° (korr.). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Benzol. — Salz des Brucins $C_{10}H_{16}O_3SSi + C_{23}H_{26}O_4N_2$. Tafeln (aus Methanol). F: 215,5—217,5° (korr.). Ziemlich leicht löslich in Aceton, Alkohol und Methanol, schwer in Äther, Benzol und Wasser.

ω-Trimethylsilyl-toluol-sulfonsäure-(4)-chlorid $C_{10}H_{15}O_2ClSSi = (CH_3)_3Si \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2Cl$. *B.* Aus dem Kaliumsalz der Säure beim Behandeln mit Phosphorpentachlorid bei etwa 50° (BYGDÉN, *J. pr.* [2] **96**, 100). — Unangenehm riechende Tafeln (aus Eisessig). F: 45,5—46,5° (korr.). Sehr leicht löslich in Chloroform, Benzol, Alkohol, Methanol und Aceton. — Wird durch heißes Wasser langsam zersetzt.

ω-Trimethylsilyl-toluol-sulfonsäure-(4)-bromid $C_{10}H_{15}O_2BrSSi = (CH_3)_3Si \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2Br$. *B.* Aus dem Kaliumsalz der Säure bei Einw. von Phosphorpentabromid (BYGDÉN, *J. pr.* [2] **96**, 101). — Tafeln (aus Eisessig). F: 60—60,5° (korr.).

ω-Trimethylsilyl-toluol-sulfonsäure-(4)-amid $C_{10}H_{17}O_2NSSi = (CH_3)_3Si \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH_2$. *B.* Aus ω-Trimethylsilyl-toluol-sulfonsäure-(4)-chlorid und konzentriertem wäßrigem Ammoniak in Äther (BYGDÉN, *J. pr.* [2] **96**, 101). — Tafeln oder Prismen (aus Ligroin + Benzol). F: 81,0—81,5° (korr.). Sehr leicht löslich in Chloroform, Benzol, Alkohol, Methanol, Äther und Aceton, schwer in Petroläther.

ω-Trimethylsilyl-toluol-sulfonsäure-(4)-methylamid $C_{11}H_{19}O_2NSSi = (CH_3)_3Si \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Aus ω-Trimethylsilyl-toluol-sulfonsäure-(4)-chlorid und überschüssigem Methylamin in Äther (BYGDÉN, *J. pr.* [2] **96**, 101). — Prismen (aus Ligroin + Benzol). F: 76,4—77,2° (korr.).

ω-Trimethylsilyl-toluol-sulfonsäure-(4)-anilid $C_{16}H_{21}O_2NSSi = (CH_3)_3Si \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus ω-Trimethylsilyl-toluol-sulfonsäure-(4)-chlorid und Anilin in Äther (BYGDÉN, *J. pr.* [2] **96**, 102). — Tafeln (aus Alkohol). F: 124,2—125,0° (korr.). Sehr leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln außer Petroläther.

ω-Trimethylsilyl-toluol-sulfonsäure-(4)-methylanilid $C_{17}H_{23}O_2NSSi = (CH_3)_3Si\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_5$. *B.* Aus ω-Trimethylsilyl-toluol-sulfonsäure-(4)-chlorid und Methylanilin in Äther (BYGDÉN, *J. pr.* [2] **96**, 102). — Nadeln (aus Alkohol). F: 71,5—72,5° (korr.). Ziemlich leicht löslich in Alkohol, leicht in den übrigen organischen Lösungsmitteln.

ω-Trimethylsilyl-toluol-sulfonsäure-(4)-o-toluidid $C_{17}H_{23}O_2NSSi = (CH_3)_3Si\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus ω-Trimethylsilyl-toluol-sulfonsäure-(4)-chlorid und o-Toluidin in Äther (BYGDÉN, *J. pr.* [2] **96**, 103). — Tafeln (aus Alkohol). F: 153,0—153,5° (korr.). Ziemlich schwer löslich in organischen Lösungsmitteln.

ω-Trimethylsilyl-toluol-sulfonsäure-(4)-p-toluidid $C_{17}H_{23}O_2NSSi = (CH_3)_3Si\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus ω-Trimethylsilyl-toluol-sulfonsäure-(4)-chlorid und p-Toluidin in Äther (BYGDÉN, *J. pr.* [2] **96**, 103). — Tafeln (aus Methanol). F: 97,0—98,0° (korr.). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Petroläther.

ω-Trimethylsilyl-toluol-sulfonsäure-(4)-benzylamid $C_{17}H_{23}O_2NSSi = (CH_3)_3Si\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus ω-Trimethylsilyl-toluol-sulfonsäure-(4)-chlorid und Benzylamin in Äther (BYGDÉN, *J. pr.* [2] **96**, 103). — Blättchen (aus Methanol). F: 130,5° bis 131° (korr.).

Äthyl-propyl-benzyl-[4-sulfo-benzyl]-monosilan, ω-[Äthyl-propyl-benzyl-silyl]-toluol-sulfonsäure-(4) $C_{19}H_{26}O_3SSi = (C_2H_5)(C_2H_5\cdot CH_2)(C_6H_5\cdot CH_2)Si\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$.

a) Inaktive Form, dl-Äthyl-propyl-benzyl-[4-sulfo-benzyl]-monosilan. *B.* Aus Äthylpropyldibenzylmonosilan beim Behandeln mit Chlorsulfonsäure in Chloroform im Kohlensäurestrom, neben Äthyl-propyl-bis-[4-sulfo-benzyl]-monosilan; Trennung von Äthyl-propyl-bis-[4-sulfo-benzyl]-monosilan durch fraktionierte Krystallisation der Strychnin-Salze aus verd. Alkohol oder der l-Menthylamin-Salze aus wasserhaltigem Petroläther (CHALLENGER, KIPPING, *Soc.* **97**, 148). — Läßt sich durch Brucin in die optisch-aktiven Komponenten spalten (CH., K., *Soc.* **97**, 763). — Ammoniumsalz. Ziemlich leicht löslich in Wasser (CH., K., *Soc.* **97**, 153). — Natriumsalz. Krystalle. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol (CH., K., *Soc.* **97**, 153). — Bariumsalz. Amorph. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, ziemlich leicht in heißem verdünntem Alkohol (CH., K., *Soc.* **97**, 153). — Salz des l-Menthylamins $C_{19}H_{26}O_3SSi + C_{10}H_{21}N + 2H_2O$. Tafeln (aus feuchtem Petroläther). Schmilzt wasserfrei bei 99—99,5° (CH., K., *Soc.* **97**, 152, 760). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in organischen Lösungsmitteln (CH., K., *Soc.* **97**, 152); Löslichkeit in Petroläther: CH., K., *Soc.* **97**, 768. Kryoskopisches Verhalten in Benzol und ebullioskopisches Verhalten in Methanol: CH., K., *Soc.* **97**, 152. $[\alpha]_D$: —13,4° (wasserfreies Salz in Methanol; c = 2,8) (CH., K., *Soc.* **97**, 152). — Salz des β-Naphthylamins. F: 124—125° (CH., K., *Soc.* **97**, 770). — Saures Salz des Cinchonidins. Flocken (aus Methanol + Essigester). F: 206—210° (Zers.) (CH., K., *Soc.* **97**, 761). Leicht löslich in Chloroform, Alkohol und Methanol, löslich in heißem Benzol, Toluol und Aceton, unlöslich in Äther und Petroläther. $[\alpha]_D$: —41,2° (Methanol; c = 3,0). — Neutrales Salz des Cinchonidins $C_{19}H_{26}O_3SSi + C_{19}H_{22}ON_2$. Nadeln (aus Essigester). F: 157—159° (CH., K., *Soc.* **97**, 761). Leicht löslich in Alkohol, Methanol, Chloroform, Benzol und Aceton, unlöslich in Petroläther und Äther. $[\alpha]_D$: —62,1° (Methanol; c = 2,2). — Salz des Chinins. Nadeln (aus Essigester + Petroläther). F: 132—133° (CH., K., *Soc.* **97**, 762). Leicht löslich in Methanol, Alkohol, Benzol, Chloroform und Essigester, unlöslich in Äther und Petroläther. $[\alpha]_D$: —111,3° (Methanol; c = 1,6). — Salz des Morphins. Krystalle (aus Essigester + Aceton). Zersetzt sich bei 155—160° (CH., K., *Soc.* **97**, 762). Leicht löslich in Methanol, Alkohol und Aceton, unlöslich in Petroläther, Essigester und Chloroform. $[\alpha]_D$: —52,2° (Methanol; c = 1,7). — Salz des Strychnins $C_{19}H_{26}O_3SSi + C_{21}H_{22}O_2N_2$. Blättchen (aus Benzol), Nadeln (aus Essigester + Aceton); Nadeln mit 3 H_2O (aus verd. Alkohol oder wäßr. Aceton). Schmilzt wasserfrei bei 199° (CH., K., *Soc.* **97**, 150). Das wasserfreie Salz ist leicht löslich in Aceton, Methanol, Alkohol, Chloroform und Toluol, schwer in Essigester, unlöslich in Wasser, Äther und Petroläther. $[\alpha]_D$: —8,26° (wasserfreies Salz in Methanol; c = 3,5).

b) Rechtsdrehende Form, d-Äthyl-propyl-benzyl-[4-sulfo-benzyl]-monosilan. *B.* Das (optisch unreine) Brucinsalz entsteht neben dem Brucinsalz der linksdrehenden Form aus dem Natriumsalz des dl-Äthyl-propyl-benzyl-[4-sulfo-benzyl]-monosilans beim Behandeln mit Brucin-hydrochlorid in wäßr. Lösung; das Reaktionsprodukt wird aus heißem Essigester umkrystallisiert, worin das Salz der l-Säure sehr schwer, das der d-Säure leicht löslich ist (CHALLENGER, KIPPING, *Soc.* **97**, 763). — Natriumsalz. Die Lösung in Methanol ist rechtsdrehend (CH., K., *Soc.* **97**, 769, 772). — Salz des l-Menthylamins. F: 97,5° bis 98,5° (CH., K., *Soc.* **97**, 772). Löslichkeit in Petroläther: CH., K., *Soc.* **97**, 768. Über das Drehungsvermögen in Methanol vgl. CH., K., *Soc.* **97**, 769. — Salz des β-Naphthylamins. Krystalle. Die Lösungen werden sehr schnell rot (CH., K., *Soc.* **97**, 769). — Salz des Brucins $C_{19}H_{26}O_3SSi + C_{23}H_{26}O_4N_2$. Krystalle. F: 117—118° (CH., K., *Soc.* **97**, 772). Leicht löslich in Methanol, Alkohol, Chloroform, Aceton und Essigester, unlöslich in Äther und Petroläther.

c) Linksdrehende Form, l-Äthyl-propyl-benzyl-[4-sulfo-benzyl]-monosilan. *B.* s. bei der rechtsdrehenden Form. — Natriumsalz. Drehungsvermögen in Methanol: CH., K., *Soc.* **97**, 769. — Salz des l-Menthylamins. Wasserhaltige Prismen (aus wasserhaltigem Petroläther). Schmilzt wasserfrei bei ca. 100,5—101,5° (CH., K., *Soc.* **97**, 760, 768). Löslichkeit in Petroläther: CH., K., *Soc.* **97**, 768. $[\alpha]_D$ (wasserhaltiges Salz): —12,9° (Methanol; c = 14). — Salz des β-Naphthylamins. Nadeln (aus Essigester). F: 123—124° (CH., K., *Soc.* **97**, 770). Leicht löslich in Benzol, Chloroform, Aceton, Alkohol und Methanol, unlöslich in Äther und Petroläther. — Salz des Cinchonidins. Krystalle (aus Essigester). F: 158—160° (CH., K., *Soc.* **97**, 771). Leicht löslich in Methanol, Alkohol, Chloroform und Aceton, schwer in Essigester, unlöslich in Äther und Petroläther. $[\alpha]_D$: —66,3° (Methanol; c = 2). — Salz des Chinins. Nadeln (aus Essigester + Petroläther). F: 133—135° (CH., K., *Soc.* **97**, 771). Leicht löslich in Chloroform, Benzol, Aceton, Essigester, Methanol und Alkohol, unlöslich in Äther und Petroläther. $[\alpha]_D$: —109,5° (Methanol; c = 2). — Salz des Morphins. Krystalle (aus Aceton + Essigester). F: 160—163° (Zers.) (CH., K., *Soc.* **97**, 771). Leicht löslich in Alkohol, Methanol und Aceton, sehr schwer in Benzol, Chloroform und Essigester, unlöslich in Petroläther und Äther. $[\alpha]_D$: —56° (Methanol; c = 1,7). — Salz des Brucins $C_{19}H_{26}O_3SSi + C_{23}H_{26}O_4N_2$. Krystalle (aus Essigester + Methanol). F: 207° (CH., K., *Soc.* **97**, 763). Leicht löslich in Alkohol, Methanol, Chloroform und Aceton, sehr schwer in heißem Essigester, unlöslich in Petroläther und Äther. $[\alpha]_D$: —11,8° (Chloroform; c = 13), —6,2° (Methanol; c = 13). — Salz des Strychnins. Wasserhaltige Nadeln (aus Essigester + Aceton). Schmilzt wasserfrei bei 197—198° (CH., K., *Soc.* **97**, 770). Leicht löslich in Methanol, Alkohol, Chloroform, Benzol und heißem Aceton, sehr schwer in Essigester, unlöslich in Äther und Petroläther. $[\alpha]_D$ (wasserfreies Salz): —11,1° (Methanol; c = 3,5).

Äthyl-propyl-bis-[4-sulfo-benzyl]-monosilan $C_{19}H_{26}O_6S_2Si = (C_2H_5)(C_2H_5 \cdot CH_2)Si(CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H)_2$. *B.* Aus Äthylpropyldibenzylmonosilan beim Behandeln mit Chlorsulfonsäure in Chloroform im Kohlensäurestrom, neben Äthyl-propyl-benzyl-[4-sulfo-benzyl]-monosilan; Trennung von Äthyl-propyl-benzyl-[4-sulfo-benzyl]-monosilan durch fraktionierte Krystallisation der Strychnin-Salze aus verd. Alkohol oder der l-Menthylamin-Salze aus wasserhaltigem Petroläther (CHALLENGER, KIPPING, *Soc.* **97**, 148). — Das Natriumsalz liefert beim Erhitzen mit konz. Kalilauge auf dem Wasserbad p-Toluolsulfonsäure (CH., K., *Soc.* **97**, 773). — Ammoniumsalz. Tafeln (aus Essigester + Methanol). Leicht löslich in kaltem Wasser, Methanol und Alkohol, unlöslich in Essigester, Aceton und Petroläther (CH., K., *Soc.* **97**, 153). — Natriumsalz. Krystalle. Leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol, unlöslich in Benzol, Essigester und Aceton (CH., K., *Soc.* **97**, 153). — $BaC_{19}H_{24}O_6S_2Si$. Krystalle (aus verd. Alkohol). Schwer löslich in Wasser (CH., K., *Soc.* **97**, 153). — Salz des l-Menthylamins. Krystallwasserhaltige Aggregate (aus Essigester + Methanol). Schmilzt wasserfrei bei 205—208° (CH., K., *Soc.* **97**, 153). Das wasserfreie Salz ist leicht löslich in Methanol und Alkohol, unlöslich in Wasser, Aceton, Essigester, Petroläther und Benzol. — Salz des Strychnins $C_{19}H_{26}O_6S_2Si + 2C_{21}H_{22}O_2N_2$. Nadeln (aus Methanol). F: 231°; zersetzt sich bei weiterem Erhitzen (CH., K., *Soc.* **97**, 151). Wasserhaltige Krystalle (aus Wasser), die bei ca. 110° schmelzen. Leicht löslich in Chloroform und wäßr. Aceton, ziemlich leicht in siedendem Wasser, sehr schwer in kaltem Methanol und Alkohol, unlöslich in Aceton, Benzol und Petroläther. $[\alpha]_D$: —15,2° (90%iges wäßr. Methanol; c = 2,5), —22,4° (64%iges wäßr. Methanol; c = 2,1).

E. Monosilan-derivate der C-Arsen-Verbindungen.

Triäthyl-[4-diphenylarsino-phenyl]-monosilan, Diphenyl-[4-triäthylsilyl-phenyl]-arsin $C_{24}H_{29}AsSi = (C_2H_5)_3Si \cdot C_6H_4 \cdot As(C_6H_5)_2$. *B.* Aus Triäthyl-[4-chlor-phenyl]-monosilan beim Behandeln mit Diphenylchlorarsin und Natrium in Essigester + Äther (GRÜTTNER, KRAUSE, *B.* **50**, 1567). — Kp_{17}: 279—281° (unkorr.). $D_4^{21,3}$: 1,1661. $n_\alpha^{21,3}$: 1,6078; $n_D^{21,3}$: 1,6146; $n_\beta^{21,3}$: 1,6318; $n_\gamma^{21,3}$: 1,6472. Löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer löslich in Methanol. — $C_{24}H_{29}AsSi + HgCl_2$. Krystalle (aus Alkohol). F: 188° (unkorr.). Leicht löslich in Benzol und Chloroform. — $C_{24}H_{29}AsSi + HgBr_2$. Krystalle (aus Alkohol). F: 181° (unkorr.). Leicht löslich in Benzol und Chloroform. — $C_{24}H_{29}AsSi + HgI_2$. Krystalle (aus Alkohol). F: 139,5° (unkorr.). Leicht löslich in Benzol und Chloroform.

2. Abkömmlinge des Monosilanols $SiH_3 \cdot OH$, Verbindungen, die vom Typus $R \cdot SiH_2 \cdot OH$ ableitbar sind.

Monosilanol-derivate der Kohlenwasserstoffe.

1. Phenylmonosilanol $C_6H_8OSi = C_6H_5 \cdot SiH_2 \cdot OH$.

Methyläthylphenylmonosilanol, Methyläthylphenylsilicol, Methyläthylphenylsiliciumhydroxyd $C_9H_{14}OSi = (CH_3)(C_2H_5)(C_6H_5)Si \cdot OH$. *B.* Aus Äthylphenylmonosilanon (S. 532) beim Behandeln mit Methylmagnesiumjodid in Äther und Erhitzen des vom Äther befreiten Reaktionsgemisches auf ca. 190° (KIPPING, HACKFORD, *Soc.* **99**, 141). — Kp_{17}: 115°. Unlöslich in Wasser. — Spaltet nach kurzem Aufbewahren Wasser ab.

Diäthylphenylmonosilanol, Diäthylphenylsilicol, Diäthylphenylsiliciumhydroxyd $C_{10}H_{16}OSi = (C_2H_5)_2(C_6H_5)Si \cdot OH$. *B.* Aus Äthylphenylmonosilanon beim Behandeln mit Äthylmagnesiumbromid in Äther und Erhitzen des Reaktionsprodukts auf ca. 190° (KIPPING, HACKFORD, *Soc.* **99**, 141). — Kp_{60}: 165°. — Zersetzt sich beim Aufbewahren.

Triphenylmonosilanol, Triphenylsilicol, Triphenylsiliciumhydroxyd, „Silicotriphenylcarbinol" $C_{18}H_{16}OSi = (C_6H_5)_3Si \cdot OH$ *(S. 905)*. Triklin-pinakoidale Krystalle (aus Chloroform + Petroläther) (JERUSALEM, *Soc.* **97**, 2194; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 293). D: 1,1777 (J.). — Natriumverbindung. Krystalle. Löslich in siedendem Toluol und Xylol (SCHLENK, RENNING, RACKY, *B.* **44**, 1180).

Triphenylmonosilylchlorid, Triphenylchlormonosilan, Triphenylsiliciumchlorid $C_{18}H_{15}ClSi = (C_6H_5)_3SiCl$ *(S. 905)*. Liefert beim Kochen mit Natrium in Xylol in einer Stickstoff-Atmosphäre Hexaphenyldisilan (S. 537) (SCHLENK, RENNING, RACKY, *B.* **44**, 1178).

2. Benzylmonosilanol $C_7H_{10}OSi = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SiH_2 \cdot OH$.

Diäthylbenzylmonosilanol, Diäthylbenzylsilicol, Diäthylbenzylsiliciumhydroxyd $C_{11}H_{18}OSi = (C_2H_5)_2(C_6H_5 \cdot CH_2)Si \cdot OH$. *B.* Aus trimolekularem Äthylbenzylmonosilanon (S. 535) beim Behandeln mit Äthylmagnesiumbromid in Äther und Erhitzen des vom Äther befreiten Reaktionsgemisches auf ca. 190° (KIPPING, HACKFORD, *Soc.* **99**, 140). — Kp_{40}: 165°. Leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln. — Spaltet beim Aufbewahren Wasser ab. Einw. von Acetylchlorid: K., H.

Äthylpropylbenzylmonosilanol, Äthylpropylbenzylsilicol, Äthylpropylbenzylsiliciumhydroxyd $C_{12}H_{20}OSi = (C_2H_5)(C_2H_5 \cdot CH_2)(C_6H_5 \cdot CH_2)Si \cdot OH$ *(S. 905)*. *B.* Aus trimolekularem Äthylbenzylmonosilanon (S. 535) beim Behandeln mit Propylmagnesiumbromid in Äther und Erhitzen des vom Äther befreiten Reaktionsgemisches auf ca. 190° (KIPPING, HACKFORD, *Soc.* **99**, 141). — Kp_{40}: 169—174°. — Spaltet beim Aufbewahren Wasser ab.

Methyldibenzylmonosilanol, Methyldibenzylsilicol, Methyldibenzylsiliciumhydroxyd $C_{15}H_{18}OSi = (CH_3)(C_6H_5 \cdot CH_2)_2Si \cdot OH$. *B.* Aus trimolekularem Dibenzylmonosilanon (S. 536) beim Behandeln mit Methylmagnesiumjodid in Äther und Erhitzen des vom Äther befreiten Reaktionsgemisches auf ca. 200° (KIPPING, HACKFORD, *Soc.* **99**, 142). — Kp_{60}: 240—242°. Unlöslich in Wasser, löslich in organischen Lösungsmitteln. — Geht beim Aufbewahren bei Zimmertemperatur in Bis-[methyldibenzylmonosilyl]-äther über.

Bis-[methyldibenzylmonosilyl]-äther $C_{30}H_{34}OSi_2 = [(CH_3)(C_6H_5 \cdot CH_2)_2Si]_2O$. *B.* Aus Methyldibenzylmonosilanol beim Aufbewahren bei Zimmertemperatur (KIPPING, HACKFORD, *Soc.* **99**, 142). — Krystalle (aus Äther). F: 56°. Leicht löslich in Äther, Chloroform und Benzol, mäßig in Alkohol.

Äthyldibenzylmonosilylchlorid, Äthyldibenzylchlormonosilan, Äthyldibenzylsiliciumchlorid $C_{16}H_{19}ClSi = (C_2H_5)(C_6H_5 \cdot CH_2)_2SiCl$. *B.* Aus Äthylsiliciumtrichlorid beim Behandeln mit Benzylmagnesiumchlorid, Benzylchlorid und Magnesium in Äther neben Äthylbenzylsiliciumdichlorid (S. 535) (CHALLENGER, KIPPING, *Soc.* **97**, 145). — Kp_{70}: 249°. Raucht an feuchter Luft. Liefert beim Behandeln mit Wasser Äthyldibenzylmonosilanol. Beim Behandeln mit Propylmagnesiumbromid in Äther und Erhitzen des Reaktionsprodukts auf 140—180° erhält man Äthylpropyldibenzylmonosilan (S. 526).

Tribenzylmonosilanol, Tribenzylsilicol, Tribenzylsiliciumhydroxyd, „Silicotribenzylcarbinol" $C_{21}H_{22}OSi = (C_6H_5 \cdot CH_2)_3Si \cdot OH$ *(S. 906)*. Rhombische (bipyramidale?) Krystalle (aus Chloroform + Petroläther) (JERUSALEM, *Soc.* **97**, 2192; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 322). Dichte der festen Substanz: 1,1772 (J.).

3. Abkömmlinge des Monosilandiols $SiH_2(OH)_2$, Verbindungen, die vom Typus $R \cdot SiH(OH)_2$ bezw. $R \cdot SiHO$ ableitbar sind.

1. **Phenylmonosilandiol** $C_6H_8O_2Si = C_6H_5 \cdot SiH(OH)_2$ bezw. Anhydroform $C_6H_6OSi = C_6H_5 \cdot SiHO$.

Äthylphenylmonosilandiol, Äthylphenylsiliciumdihydroxyd $C_8H_{12}O_2Si = (C_2H_5)(C_6H_5)Si(OH)_2$. *B.* Aus Äthylphenylsiliciumdichlorid in Äther bei Einw. von kaltem, verdünntem, wäßrigem Ammoniak unter Rühren (ROBISON, KIPPING, *Soc.* **101**, 2158). — Nadeln (aus Äther + Petroläther). F: 70° (bei schnellem Erhitzen). Mäßig löslich in kaltem Wasser, schwer in Petroläther, leicht in anderen organischen Lösungsmitteln. — Zersetzt sich beim Aufbewahren, beim Erhitzen sowie bei Einw. von Alkalien oder Säuren; beim Behandeln mit verd. Salzsäure bei Zimmertemperatur erhält man Anhydro-bis-[äthylphenylmonosilandiol] (s. u.) und geringe Mengen einer aus Petroläther in Nadeln krystallisierenden Verbindung vom Schmelzpunkt 81°.

Äthylphenylmonosilanon, Äthylphenylsilicon, Äthylphenylsiliciumoxyd $C_8H_{10}OSi = (C_2H_5)(C_6H_5)SiO$ *(S. 909)*. Liefert beim Behandeln mit Methylmagnesiumjodid in Äther, Abdestillieren des Äthers und Erhitzen des Rückstands auf ca. 190° Methyläthylphenylmonosilanol (S. 531); reagiert analog mit Äthylmagnesiumbromid (KIPPING, HACKFORD, *Soc.* **99**, 141).

Anhydro-bis-[äthylphenylmonosilandiol], Anhydro-bis-[äthylphenylsiliciumdihydroxyd] $C_{16}H_{22}O_3Si_2 = [(C_2H_5)(C_6H_5)Si(OH)]_2O$. *B.* Aus Äthylphenylmonosilandiol bei Einw. von verd. Salzsäure bei Zimmertemperatur (ROBISON, KIPPING, *Soc.* **101**, 2159). — Nadeln (aus Petroläther oder Petroläther + Äther). F: 87,5°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Petroläther, unlöslich in Wasser. Kryoskopisches Verhalten in Benzol und ebullioskopisches Verhalten in Chloroform: R., K. — Zersetzt sich beim Erhitzen auf 150°. Verwandelt sich bei Einw. von Chlorwasserstoff in ein Öl. Liefert mit wenig Natronlauge ein krystallines Natrium-Derivat; mit mehr Natronlauge entsteht Äthylphenylmonosilandiol.

Äthylphenyldichlormonosilan, Äthylphenylsiliciumdichlorid $C_8H_{10}Cl_2Si = (C_2H_5)(C_6H_5)SiCl_2$ *(S. 909)*. *B.* Aus Phenylsiliciumtrichlorid (S. 536) und etwas über 1 Mol Äthylmagnesiumbromid in Äther (BYGDÉN, *B.* **45**, 711). — Nicht ganz rein dargestellt (ebenso wie das Präparat des *Hptw.*). Kp: 228—230° (korr.). — Liefert mit 2,3 Mol Methylmagnesiumbromid in Äther Dimethyläthylphenylmonosilan (S. 525).

Diphenylmonosilandiol, Diphenylsiliciumdihydroxyd $C_{12}H_{12}O_2Si = (C_6H_5)_2Si(OH)_2$ *(S. 909)*. *B.* Aus Diphenylsiliciumdichlorid durch Behandeln mit Wasser (KIPPING, *Soc.* **101**, 2114; MARTIN, *B.* **45**, 405) oder mit verd. Kalilauge (K., *Soc.* **101**, 2116). Beim Zufügen von Essigsäure zu der Lösung von Anhydro-bis-[diphenylmonosilandiol] in Kalilauge (K., *Soc.* **101**, 2132). Wird zur Reinigung abwechselnd aus wäßr. Aceton und Chloroform umkrystallisiert (K., *Soc.* **101**, 2111, 2121). — Über verschiedene Modifikationen des Diphenylmonosilandiols vgl. M.; K., *Soc.* **101**, 2112, 2124. Trikline Prismen (aus Essigester) (K., ROBISON, *Soc.* **105**, 487). Sintert bei ca. 125°, schmilzt bei ca. 128—132° (Zers.) (K., *Soc.* **101**, 2122). Unlöslich in Wasser und Petroläther, schwer löslich in kaltem Chloroform und siedendem Benzol, leicht in siedendem Essigester und Aceton (K., *Soc.* **101**, 2122). — Liefert beim Erhitzen auf 125—128° Anhydro-bis-[diphenylmonosilandiol] und Dianhydro-tris-[diphenylmonosilandiol] neben anderen Produkten (K., R., *Soc.* **105**, 488). Beim Erhitzen auf 140—180° erhält man als Hauptprodukt Trianhydro-tris-[diphenylmonosilandiol] neben wenig Tetraanhydro-tetrakis-[diphenylmonosilandiol] und anderen Produkten (K., *Soc.* **101**, 2136; K., R., *Soc.* **105**, 487). Verhalten beim Erhitzen in Toluol oder Xylol: K., R., *Soc.* **105**, 489. Über die Einw. von Salzsäure vgl. K., *Soc.* **101**, 2119, 2129, 2132, 2134. Diphenylmonosilandiol liefert bei Einw. von wäßr. Ammoniak in Aceton Anhydro-bis-[diphenylmonosilandiol] und Dianhydro-tris-[diphenylmonosilandiol] (K., R., *Soc.* **105**, 491). Geht bei mehrstündigem Erwärmen mit Kalilauge in eine in den meisten Lösungsmitteln unlösliche, bei 360° noch nicht schmelzende Verbindung $C_{12}H_{10}OSi$ über (M., *B.* **45**, 408). Bei der Einw. von Acetylchlorid entstehen Trianhydro-tris-[diphenylmonosilandiol] und wenig Tetraanhydro-tetrakis-[diphenylmonosilandiol] (K., *Soc.* **101**, 2137). Einw. von Piperidin auf die Lösung in Aceton: K., R., *Soc.* **105**, 490.

Anhydro-bis-[diphenylmonosilandiol], Anhydro-bis-[diphenylsiliciumdihydroxyd] $C_{24}H_{22}O_3Si_2 = [(C_6H_5)_2Si(OH)]_2O$. *B.* Neben anderen Produkten aus Diphenylmonosilandiol beim Erhitzen auf 125—128° oder bei Einw. von wäßr. Ammoniak in Aceton (KIPPING, ROBISON, *Soc.* **105**, 488, 491) oder beim Behandeln mit Salzsäure (K., *Soc.* **101**, 2132). Aus Diphenylsiliciumdichlorid bei Einw. von konzentriertem wäßrigem Ammoniak, neben anderen Produkten (K., *Soc.* **101**, 2132). — Trikline Krystalle (aus Chloroform + Petroläther) (K., R., *Soc.* **105**, 491). F: 113—114° (K., *Soc.* **101**, 2131). Löslich in Benzol, Äther, Essigester und Aceton, unlöslich in kaltem Petroläther (K.). Löslich in Kalilauge (K.). Kryoskopisches Verhalten in Benzol: K. — Liefert beim Erhitzen über freier Flamme in der Hauptsache Tetraanhydro-tetrakis-[diphenylmonosilandiol] neben Trianhydro-tris-[diphenylmonosilandiol] und einem unlöslichen Pulver (K.). Beim Zufügen von Essigsäure zu der Lösung in Kalilauge erhält man Diphenylmonosilandiol (K.). Lösungen von Anhydro-bis-[diphenylmonosilandiol] in Methanol oder Alkohol zersetzen sich beim Aufbewahren oder Erhitzen (K.). Liefert bei Einw. von methylalkoholischer Salzsäure Trianhydro-tris-[diphenylmonosilandiol] (K., R., *Soc.* **105**, 492). Bei Einw. von Acetylchlorid entsteht Tetraanhydro-tetrakis-[diphenylmonosilandiol] (K.). Beim Behandeln mit Piperidin in Äther erhält man Tetraanhydro-tetrakis-[diphenylmonosilandiol] und weniger Trianhydro-tris-[diphenylmonosilandiol] (K., R., *Soc.* **105**, 492).

Dianhydro-tris-[diphenylmonosilandiol], Dianhydro-tris-[diphenylsiliciumdihydroxyd] $C_{36}H_{32}O_4Si_3 = [HO\cdot Si(C_6H_5)_2\cdot O]_2Si(C_6H_5)_2$. *B.* Neben anderen Produkten aus Diphenylmonosilandiol beim Erhitzen auf 125—128° oder bei Einw. von wäßr. Ammoniak in Aceton (KIPPING, ROBISON, *Soc.* **105**, 488, 491) sowie bei Behandlung mit Salzsäure (K., *Soc.* **101**, 2134). Aus Diphenylsiliciumdichlorid bei Einw. von kaltem Wasser oder besser von konz. wäßr. Ammoniak, neben anderen Produkten (K., *Soc.* **101**, 2130, 2134). Aus Trianhydro-tris-[diphenylmonosilandiol] bei ganz kurzer Einw. von 3%iger wäßr. Natronlauge auf die Lösung in Aceton + Äther oder bei Einw. von Salzsäure auf die Lösung in Chloroform + Aceton (K., R., *Soc.* **105**, 494). — Trikline Prismen (aus Chloroform + Petroläther) (K.) R., *Soc.* **105**, 493). F: 111—112° (K., *Soc.* **101**, 2134). Krystallisiert aus Benzol mit 1 Mol Krystallbenzol (K., *Soc.* **101**, 2135). Sehr leicht löslich in Chloroform, Äther, Aceton und Essigester, unlöslich in kaltem Petroläther (K.). Unlöslich in 5%iger wäßriger Kalilauge (K.). Kryoskopisches Verhalten in Benzol und ebullioskopisches Verhalten in Chloroform: K. — Liefert beim Erhitzen Trianhydro-tris-[diphenylmonosilandiol] (K., *Soc.* **101**, 2135). Wird durch alkoh. Kalilauge zersetzt unter Bildung von Diphenylmonosilandiol (K.). Einw. von Methanol: K. Bei Einw. von methylalkoholischer Salzsäure entsteht Trianhydro-tris-[diphenylmonosilandiol] (K., R., *Soc.* **105**, 494); diese Verbindung erhält man auch beim Behandeln von Dianhydro-tris-[diphenylmonosilandiol] mit Acetylchlorid (K.). Bei Einw. von Piperidin in Äther entsteht in der Hauptsache Tetraanhydro-tetrakis-[diphenylmonosilandiol] (K., R.).

Trianhydro-tris-[diphenylmonosilandiol], Trianhydro-tris-[diphenylsiliciumdihydroxyd], trimolekulares Diphenylmonosilanon, trimolekulares Diphenylsilicon $(C_{12}H_{10}OSi)_3 = \begin{array}{c}(C_6H_5)_2Si\text{——}O\text{——}Si(C_6H_5)_2\\ \mid \qquad\qquad\qquad \mid \\ O\cdot Si(C_6H_5)_2\cdot O\end{array}$ *(S. 910)*. *B.* Aus Diphenylmonosilandiol beim Erhitzen auf 140—180° (KIPPING, *Soc.* **101**, 2136; K., ROBISON, *Soc.* **105**, 488) oder beim Behandeln mit Acetylchlorid (K., *Soc.* **101**, 2137). Aus Anhydro-bis-[diphenylmonosilandiol] beim Erhitzen über freier Flamme (K., *Soc.* **101**, 2133) oder beim Behandeln mit methylalkoholischer Salzsäure (K., R., *Soc.* **105**, 492). Aus Dianhydro-tris-[diphenylmonosilandiol] beim Erhitzen (K., *Soc.* **101**, 2135), bei Behandlung mit Acetylchlorid (K., *Soc.* **101**, 2135) oder mit methylalkoholischer Salzsäure (K., R., *Soc.* **105**, 494). Neben anderen Produkten bei Einw. von konz. Ammoniak auf Diphenyldichlormonosilan (K., *Soc.* **101**, 2136). — Rhombisch-bisphenoidale Krystalle (aus Essigester) (K., R., *Soc.* **105**, 495). F: 188—189° (K., *Soc.* **101**, 2137). Sehr leicht löslich in Chloroform und Benzol, schwer in kaltem Äther, unlöslich in Methanol, Alkohol und Petroläther (K., *Soc.* **101**, 2137). Kryoskopisches Verhalten in Benzol: K., *Soc.* **101**, 2138. — Liefert bei ganz kurzer Einw. von 3%iger wäßriger Natronlauge auf die Lösung in Aceton + Äther sowie beim Behandeln mit Salzsäure in Chloroform + Aceton Dianhydro-tris-[diphenylmonosilandiol] (K., R., *Soc.* **105**, 494).

Trianhydro-tetrakis-[diphenylmonosilandiol], Trianhydro-tetrakis-[diphenylsiliciumdihydroxyd] $C_{48}H_{42}O_5Si_4 = [HO\cdot Si(C_6H_5)_2\cdot O\cdot Si(C_6H_5)_2]_2O$. *B.* Aus Tetraanhydro-tetrakis-[diphenylmonosilandiol] in Chloroform bei sehr kurzer Einw. von überschüssiger Natriumäthylat-Lösung (KIPPING, ROBISON, *Soc.* **105**, 496). — Prismen (aus Äther + Petroläther). Schmilzt bei raschem Erhitzen bei 128,5°. Leicht löslich in den meisten üblichen Lösungsmitteln, schwer in kaltem Alkohol, unlöslich in Petroläther. Unlöslich in 5%iger Kalilauge. Kryoskopisches Verhalten in Benzol: K., R. — Liefert beim Erhitzen

für sich sowie beim Erwärmen mit wenig Natriumhydroxyd oder Salzsäure in Alkohol Tetra-anhydro-tetrakis-[diphenylmonosilandiol]; daneben entsteht meist Trianhydro-tris-[diphenylmonosilandiol].

Tetraanhydro-tetrakis-[diphenylmonosilandiol], Tetraanhydro-tetrakis-[diphenylsiliciumdihydroxyd] $(C_{12}H_{10}OSi)_4 = O\genfrac{<}{}{0pt}{}{Si(C_6H_5)_2\cdot O\cdot Si(C_6H_5)_2}{Si(C_6H_5)_2\cdot O\cdot Si(C_6H_5)_2}>O$. *B.* In geringer Menge aus Diphenylmonosilandiol beim Erhitzen auf 140—180° (KIPPING, ROBISON, *Soc.* **105**, 488) oder bei längerer Einw. von Acetylchlorid (K., *Soc.* **101**, 2137). Aus Diphenylsiliciumdichlorid beim Behandeln mit einer nicht zu großen Menge Kalilauge (K., *Soc.* **101**, 2138). Aus Anhydro-bis-[diphenylmonosilandiol] beim Erhitzen über freier Flamme sowie bei Einw. von Acetylchlorid (K., *Soc.* **101**, 2133). Entsteht als Hauptprodukt bei der Einw. von Piperidin auf Diphenylmonosilandiol, Anhydro-bis-[diphenylmonosilandiol] sowie Dianhydro-tris-[diphenylmonosilandiol] (K., R., *Soc.* **105**, 494). Aus Trianhydro-tetrakis-[diphenylmonosilandiol] beim Erhitzen für sich sowie beim Erwärmen mit wenig Natriumhydroxyd oder Salzsäure in Alkohol (K., R., *Soc.* **105**, 498). — Trikline Platten (aus Essigester) (K., R.). F: 200—201° (K., *Soc.* **101**, 2139). Leicht löslich in Chloroform und Benzol, mäßig löslich in kaltem Aceton und Essigester, sehr schwer in Methanol, Alkohol und Petroläther (K., *Soc.* **101**, 2139). — Bei der Destillation in einer Kohlensäure-Atmosphäre findet nur geringe Zersetzung statt (K., R., *Soc.* **105**, 500). Bei sehr kurzer Einw. von Natriumäthylat in Alkohol + Chloroform entsteht Trianhydro-tetrakis-[diphenylmonosilandiol] (K., R., *Soc.* **105**, 496).

Diphenyldichlormonosilan, Diphenylsiliciumdichlorid $C_{12}H_{10}Cl_2Si = (C_6H_5)_2SiCl_2$ *(S. 910)*. *B.* Aus Siliciumtetrachlorid beim Behandeln mit $2^1/_4$ Mol Phenylmagnesiumbromid in Äther (KIPPING, *Soc.* **101**, 2113). — Kp_{45}: 202—204°. — Raucht an feuchter Luft. Über die bei der Hydrolyse entstehenden Produkten s. K., *Soc.* **101**, 2114, 2129; vgl. auch MARTIN, *B.* **45**, 405.

Diäthoxy-phenyl-[4-brom-phenyl]-monosilan, Phenyl-[4-brom-phenyl]-monosilandiol-diäthyläther $C_{16}H_{19}O_2BrSi = (C_6H_5)(C_6H_4Br)Si(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Phenyl-[4-brom-phenyl]-siliciumdichlorid (s. u.) und überschüssigem Alkohol (GRÜTTNER, CAUER, *B.* **51**, 1290). — Kp_{17}: 201°. $D_4^{21,5}$: 1,2474. n_α^{19}: 1,5452; n_D^{19}: 1,5503; n_β^{19}: 1,5632; n_γ^{19}: 1,5747.

Anhydro-bis-[phenyl-(4-brom-phenyl)-monosilandiol-monoäthyläther] (?) $C_{28}H_{28}O_3Br_2Si_2 = [(C_6H_5)(C_6H_4Br)Si(O\cdot C_2H_5)]_2O$ (?). *B.* Aus Phenyl-[4-brom-phenyl]-siliciumdichlorid und überschüssigem Alkohol (GRÜTTNER, CAUER, *B.* **51**, 1291). — Kp_{20}: 317—318°. D_4^{20}: 1,3350. $n_\alpha^{18,6}$: 1,5787; $n_D^{18,6}$: 1,5844; $n_\beta^{18,6}$: 1,5990; $n_\gamma^{18,6}$: 1,6115.

Phenyl-[4-brom-phenyl]-dichlormonosilan, Phenyl-[4-brom-phenyl]-siliciumdichlorid $C_{12}H_9Cl_2BrSi = (C_6H_5)(C_6H_4Br)SiCl_2$. *B.* Aus Phenylsiliciumtrichlorid beim Kochen mit 4-Brom-phenylmagnesiumbromid in Äther (GRÜTTNER, CAUER, *B.* **51**, 1290). — Kp_{14}: 199—200°. $D_4^{18,5}$: 1,5019. n_α^{19}: 1,6029; n_D^{19}: 1,6092; n_β^{19}: 1,6253; n_γ^{19}: 1,6395. — Raucht an der Luft. Liefert beim Behandeln mit überschüssigem Alkohol Diäthoxy-phenyl-[4-brom-phenyl]-monosilan (s. o.) und Anhydro-bis-[phenyl-(4-brom-phenyl)-monosilandiol-monoäthyläther] (?) (s. o.). Beim Kochen mit Äthylmagnesiumbromid in Äther und Erhitzen des Reaktionsprodukts auf ca. 140° entstehen Diäthyl-phenyl-[4-brom-phenyl]-monosilan (S. 526) und Diäthyl-phenyl-[4-äthyl-phenyl]-monosilan (S. 526).

Bis-[4-brom-phenyl]-dichlormonosilan, Bis-[4-brom-phenyl]-siliciumdichlorid $C_{12}H_8Cl_2Br_2Si = (C_6H_4Br)_2SiCl_2$. *B.* Aus Siliciumtetrachlorid beim Behandeln mit 4-Brom-phenylmagnesiumbromid in Äther unter anfänglicher Kühlung und folgendem Erwärmen zum Sieden (GRÜTTNER, KRAUSE, *B.* **50**, 1563). — Krystalle. F: 60° (unkorr.). Kp_{21}: 238° bis 240° (unkorr.).

2. Benzylmonosilandiol $C_7H_{10}O_2Si = C_6H_5\cdot CH_2\cdot SiH(OH)_2$ bezw. Anhydroform $C_7H_8OSi = C_6H_5\cdot CH_2\cdot SiHO$.

Äthylbenzylmonosilandiol, Äthylbenzylsiliciumdihydroxyd $C_9H_{14}O_2Si = (C_2H_5)(C_6H_5\cdot CH_2)Si(OH)_2$. *B.* Aus Äthylbenzylsiliciumdichlorid in Äther beim Behandeln mit kaltem wäßrigem Ammoniak (ROBISON, KIPPING, *Soc.* **101**, 2161). — Nadeln (aus Benzol, Petroläther oder Äther + Petroläther). Ändert die Krystallform bei ca. 85°, schmilzt dann bei ca. 100°. Mäßig löslich in kaltem Wasser, schwer in kaltem Benzol, unlöslich in kaltem Petroläther, leicht löslich in den meisten anderen organischen Lösungsmitteln. — Zersetzt sich beim Aufbewahren im Vakuum, beim Erhitzen auf 100°, bei Behandlung mit verd. Salzsäure sowie bei Einw. von Alkalien an der Luft.

Trianhydro-tris-[äthylbenzylmonosilandiol], Trianhydro-tris-[äthylbenzylsiliciumdihydroxyd], trimolekulares Äthylbenzylmonosilanon, trimolekulares Äthylbenzylsilicon $(C_9H_{12}OSi)_3$ = $(C_2H_5)(C_6H_5\cdot CH_2)Si$——O——$Si(CH_2\cdot C_6H_5)(C_2H_5)$; $O\cdot Si(CH_2\cdot C_6H_5)(C_2H_5)\cdot O$ *(S. 910)*. Liefert beim Behandeln mit Äthylmagnesiumbromid in Äther und Erhitzen des Reaktionsprodukts auf ca. 190° Diäthylbenzylmonosilanol (S. 531) (KIPPING, HACKFORD, *Soc.* **99**, 140).

Äthylbenzyldichlormonosilan, Äthylbenzylsiliciumdichlorid $C_9H_{12}Cl_2Si = (C_2H_5)(C_6H_5\cdot CH_2)SiCl_2$ *(S. 910)*. *B.* Neben Äthyldibenzylsiliciumchlorid (S. 531) aus Äthylsiliciumtrichlorid beim Behandeln mit Benzylmagnesiumchlorid, Benzylchlorid und Magnesium in Äther (CHALLENGER, KIPPING, *Soc.* **97**, 145). — Kp_{100}: 168—170°. — Beim Eintropfenlassen der äther. Lösung in kalte Ammoniaklösung entsteht Äthylbenzylmonosilandiol (ROBISON, K., *Soc.* **101**, 2161).

Phenylbenzylmonosilandiol, Phenylbenzylsiliciumdihydroxyd $C_{13}H_{14}O_2Si = (C_6H_5)(C_6H_5\cdot CH_2)\cdot Si(OH)_2$. *B.* Aus Phenylbenzylsiliciumdichlorid beim Behandeln mit wäßr. Ammoniak (MARTIN, *B.* **45**, 409; ROBISON, KIPPING, *Soc.* **101**, 2164) oder mit verd. Natronlauge (R., K.). — Nadeln (aus wäßr. Aceton). F: ca. 106° (bei schnellem Erhitzen (R., K.), 104° (M.). — Liefert beim Erhitzen, beim Behandeln mit Salzsäure, beim Aufbewahren in alkal. Lösung an der Luft sowie bei Einw. von Acetylchlorid ölige Produkte (R., K.).

Phenylbenzyldichlormonosilan, Phenylbenzylsiliciumdichlorid $C_{13}H_{12}Cl_2Si = (C_6H_5)(C_6H_5\cdot CH_2)SiCl_2$. *B.* Aus Benzylsiliciumtrichlorid bei Einw. von 1,1 Mol Phenylmagnesiumbromid in Äther (MARTIN, *B.* **45**, 409; ROBISON, KIPPING, *Soc.* **101**, 2164). Aus Phenylsiliciumtrichlorid und Benzylmagnesiumchlorid (R., K.). — Nicht ganz rein dargestellt. Kp: 316—320°; Kp_{100}: 235—240° (R., K.). — Liefert beim Behandeln mit 5%iger wäßr. Natronlauge oder mit verd. Ammoniak Phenylbenzylmonosilandiol (R., K.; M.).

Dibenzylmonosilandiol, Dibenzylsiliciumdihydroxyd $C_{14}H_{16}O_2Si = (C_6H_5\cdot CH_2)_2\cdot Si(OH)_2$ *(S. 910)*. *B.* Zur Bildung aus Dibenzylsiliciumdichlorid durch Hydrolyse vgl. ROBISON, KIPPING, *Soc.* **101**, 2146. Aus Anhydro-bis-[dibenzylmonosilandiol] beim Behandeln mit 5%iger Kalilauge in wenig Methanol oder Alkohol (MARTIN, *B.* **45**, 403; vgl. R., K., *Soc.* **101**, 2152). — Nadeln (aus wäßr. Aceton). F: 101° (bei schnellem Erhitzen) (R., K., *Soc.* **101**, 2148). Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser (R., K., *Soc.* **101**, 2148). Ultraviolettes Absorptionsspektrum in alkoh. Lösung: R., K., *Soc.* **105**, 48. — Liefert beim Erhitzen auf ca. 110° in der Hauptsache Anhydro-bis-[dibenzylmonosilandiol]; bei höherer Temperatur entsteht in größerer Menge Trianhydro-tris-[dibenzylmonosilandiol] (R., K., *Soc.* **101**, 2149). Zersetzt sich beim Erwärmen in wäßr. Lösung (R., K., *Soc.* **101**, 2148). Bei der Einw. von Salzsäure bildet sich Trianhydro-tris-[dibenzylmonosilandiol], daneben mitunter Anhydro-bis-[dibenzylmonosilandiol] (R., K., *Soc.* **101**, 2150). Anhydro-bis-[dibenzylmonosilandiol] und Trianhydro-tris-[dibenzylmonosilandiol] entstehen auch beim Behandeln von Dibenzylmonosilandiol mit Acetylchlorid (R., K., *Soc.* **101**, 2150). Beim Aufbewahren einer Lösung in Natronlauge an der Luft scheint sich Dianhydro-tris-[dibenzylmonosilandiol] neben Anhydro-bis-[dibenzylmonosilandiol] zu bilden; beim Erwärmen mit Alkalien auf 100° erhält man Trianhydro-tris-[dibenzylmonosilandiol] (R., K., *Soc.* **105**, 41; vgl. auch M.). Dibenzylmonosilandiol liefert beim Behandeln mit Piperidin in Alkohol Trianhydro-tris-[dibenzylmonosilandiol] (R., K., *Soc.* **105**, 42).

Anhydro-bis-[dibenzylmonosilandiol], Anhydro-bis-[dibenzylsiliciumdihydroxyd] $C_{28}H_{30}O_3Si_2 = [(C_6H_5\cdot CH_2)_2Si(OH)]_2O$ *(S. 910)*. *B.* Aus Dibenzylmonosilandiol beim Zusatz von Salzsäure zur äther. Lösung oder besser beim Behandeln mit Acetylchlorid in Äther (ROBISON, KIPPING, *Soc.* **101**, 2151). — Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Alkohol: R., K., *Soc.* **105**, 48. — Liefert beim Erhitzen auf 250° Trianhydro-tris-[dibenzylmonosilandiol] (R., K., *Soc.* **101**, 2154). Bei längerem Erhitzen an der Luft auf 130—150° bildet sich u. a. Benzaldehyd (R., K., *Soc.* **101**, 2153). Trianhydro-tris-[dibenzylmonosilandiol] entsteht auch bei Einw. von Salzsäure in Alkohol auf Anhydro-bis-[dibenzylmonosilandiol] (R., K., *Soc.* **105**, 43). Bei der Behandlung mit Alkalien oder mit Piperidin in Alkohol sowie bei Einw. von Phosphorpentoxyd in der Hitze entstehen ölige Produkte (R., K., *Soc.* **105**, 42).

Dianhydro-tris-[dibenzylmonosilandiol], Dianhydro-tris-[dibenzylsiliciumdihydroxyd] $C_{42}H_{44}O_4Si_3 = [HO\cdot Si(CH_2\cdot C_6H_5)_2\cdot O-]_2Si(CH_2\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Aus Trianhydro-tris-[dibenzylmonosilandiol] beim Versetzen der Aceton-Lösung mit verd. Kalilauge oder einem Tropfen konz. Salzsäure (ROBISON, KIPPING, *Soc.* **105**, 44). — Krystalle (aus Äther + Petroläther). F: 82°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Petroläther, leicht in den üblichen organischen Lösungsmitteln. Unlöslich in kalter verdünnter Kalilauge. Kryoskopisches Verhalten in Benzol: R., K. Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Alkohol: R., K.

— Verhalten beim Erhitzen: R., K. Liefert beim Versetzen der alkoh. Lösung mit einem Tropfen Salzsäure oder Natronlauge sowie bei Einw. von Acetylchlorid Trianhydro-tris-[dibenzylmonosilandiol].

Trianhydro-tris-[dibenzylmonosilandiol], Trianhydro-tris-[dibenzylsiliciumdihydroxyd], trimolekulares Dibenzylmonosilanon, trimolekulares Dibenzylsilicon $(C_{14}H_{14}OSi)_3 =$ $(C_6H_5\cdot CH_2)_2Si - O - Si(CH_2\cdot C_6H_5)_2$ / $O\cdot Si(CH_2\cdot C_6H_5)_2\cdot O$ *(S. 911)*. *B.* Aus Dibenzylmonosilandiol bei Einw. von Salzsäure oder von Acetylchlorid (Robison, Kipping, *Soc.* **101**, 2150), beim Erwärmen in alkal. Lösung auf 100° oder beim Behandeln mit Piperidin in Alkohol (R., K., *Soc.* **105**, 42). Aus Anhydro-bis-[dibenzylmonosilandiol] beim Erhitzen auf 250° (R., K., *Soc.* **101**, 2154) oder bei Einw. von Salzsäure in Alkohol (R., K., *Soc.* **105**, 43). Aus Dianhydro-tris-[dibenzylmonosilandiol] beim Versetzen der alkoh. Lösung mit einem Tropfen Salzsäure oder Natronlauge oder bei Einw. von Acetylchlorid (R., K., *Soc.* **105**, 46). — Monokline Prismen (aus Chloroform + Petroläther) (R., K., *Soc.* **105**, 48). Unlöslich in Alkohol (R., K., *Soc.* **101**, 2155). Kryoskopisches Verhalten in Benzol und ebullioskopisches Verhalten in Chloroform: R., K., *Soc.* **101**, 2155. Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Chloroform: R., K., *Soc.* **105**, 48. — Liefert beim Versetzen der Aceton-Lösung mit verd. Kalilauge oder einem Tropfen konz. Salzsäure Dianhydro-tris-[dibenzylmonosilandiol] (R., K., *Soc.* **105**, 44). Beim Auflösen in alkoh. Kalilauge und Fällen mit Wasser erhält man Anhydro-bis-[dibenzylmonosilandiol] und Dianhydro-tris-[dibenzylmonosilandiol] (R., K., *Soc.* **105**, 43). Beim Behandeln mit Methylmagnesiumjodid in Äther, Abdestillieren des Äthers und Erhitzen des Rückstands auf ca. 200° erhält man Methyldibenzylmonosilanol (S. 531) (K., Hackford, *Soc.* **99**, 142).

4. Abkömmlinge der Monosilansäure HSiO·OH, Verbindungen vom Typus R·SiO·OH bezw. H·Si(OH)₃.

A. Monosilansäure-derivate der Kohlenwasserstoffe.

Monosilansäuren $C_nH_{2n-7}\cdot SiO_2H$.

1. **Phenylmonosilansäure, Phenylsiliconsäure, „Silicobenzoesäure"** $C_6H_6O_2Si = C_6H_5\cdot SiO_2H$.

Phenylmonosilanorthosäure-trichlorid, Phenylorthosiliconsäure-trichlorid, Phenyltrichlormonosilan, Phenylsiliciumtrichlorid $C_6H_5Cl_3Si = C_6H_5\cdot SiCl_3$ *(S. 911)*. $Kp_{740,4}$: 200,5—201,5° (korr.) (Bygdén, *B.* **45**, 710). — Über die bei Einw. von Wasser und verd. Ammoniak auf Phenylsiliciumtrichlorid entstehenden Produkte vgl. Kipping, Hackford, *Soc.* **99**, 144; Meads, K., *Soc.* **105**, 682. Beim Behandeln mit 3,3 Mol Methylmagnesiumbromid in Äther erhält man Trimethylphenylmonosilan (S. 525) (B.). Mit etwas mehr als 1 Mol Äthylmagnesiumbromid entsteht Äthylphenyldichlormonosilan (S. 532) (B.).

[4-Chlor-phenyl]-monosilansäure, 4-Chlor-phenyl-siliconsäure $C_6H_5O_2ClSi = C_6H_4Cl\cdot SiO_2H$. *B.* Aus [4-Chlor-phenyl]-siliciumtrichlorid beim Behandeln mit Wasser (Grüttner, Krause, *B.* **50**, 1564). — Amorphes Pulver.

[4-Chlor-phenyl]-trichlor-monosilan, [4-Chlor-phenyl]-siliciumtrichlorid $C_6H_4Cl_4Si = C_6H_4Cl\cdot SiCl_3$. *B.* Aus 4-Chlor-phenylmagnesiumbromid und Siliciumtetrachlorid in Äther (Grüttner, Krause, *B.* **50**, 1563). — Kp_{15}: 105° (unkorr.). — Bei Einw. von Äthylmagnesiumbromid in Äther entsteht Triäthyl-[4-chlor-phenyl]-monosilan (S. 526). Mit Propylmagnesiumchlorid in Äther bildet sich Tripropyl-[4-chlor-phenyl]-monosilan (S. 526).

[4-Brom-phenyl]-monosilansäure, 4-Brom-phenylsiliconsäure $C_6H_5O_2BrSi = C_6H_4Br\cdot SiO_2H$. *B.* Aus [4-Brom-phenyl]-siliciumtrichlorid bei Einw. von Wasser (Grüttner, Krause, *B.* **50**, 1562). — Amorphes Pulver.

[4-Brom-phenyl]-monosilanorthosäure-trimethylester, [4-Brom-phenyl]-orthosiliconsäure-trimethylester $C_9H_{13}O_3BrSi = C_6H_4Br\cdot Si(O\cdot CH_3)_3$. *B.* Aus [4-Brom-

phenyl]-siliciumtrichlorid bei Einw. von Methanol unter Kühlung (GRÜTTNER, CAUER, *B.* **51**, 1285). — Flüssigkeit von angenehmem Geruch. $Kp_{13,5}$: 136°. $D_4^{16,5}$: 1,3525. $n_\alpha^{16,5}$: 1,5079; $n_D^{16,5}$: 1,5121; $n_\beta^{16,5}$: 1,5230.

[4-Brom-phenyl]-monosilanorthosäure-triäthylester, [4-Brom-phenyl]-orthosiliconsäure-triäthylester $C_{12}H_{19}O_3BrSi = C_6H_4Br\cdot Si(O\cdot C_2H_5)_3$. *B.* Aus [4-Brom-phenyl]-siliciumtrichlorid bei Einw. von Alkohol in der Kälte (GRÜTTNER, CAUER, *B.* **51**, 1286). — Flüssigkeit von angenehmem Geruch. Kp_{12}: 149—150°. $D_4^{16,4}$: 1,2276. $n_\alpha^{15,4}$: 1,4887; $n_D^{15,4}$: 1,4925; $n_\beta^{15,4}$: 1,5021.

[4-Brom-phenyl]-monosilanorthosäure-tripropylester, [4-Brom-phenyl]-orthosiliconsäure-tripropylester $C_{15}H_{25}O_3BrSi = C_6H_4Br\cdot Si(O\cdot CH_2\cdot C_2H_5)_3$. *B.* Aus [4-Brom-phenyl]-siliciumtrichlorid und Propylalkohol (GRÜTTNER, CAUER, *B.* **51**, 1286). — Flüssigkeit von angenehmem Geruch. Kp_{14}: 175—176°. $D_4^{18,6}$: 1,1564. $n_\alpha^{16,6}$: 1,4814; $n_D^{16,6}$: 1,4850; $n_\beta^{16,6}$: 1,4939; $n_\gamma^{16,6}$: 1,5013.

[4-Brom-phenyl]-monosilanorthosäure-triisobutylester, [4-Brom-phenyl]-orthosiliconsäure-triisobutylester $C_{18}H_{31}O_3BrSi = C_6H_4Br\cdot Si[O\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2]_3$. *B.* Aus [4-Brom-phenyl]-siliciumtrichlorid und Isobutylalkohol (GRÜTTNER, CAUER, *B.* **51**, 1286). — Angenehm riechende Flüssigkeit. Kp_{14}: 190—191°. $D_4^{17,2}$: 1,0949. $n_\alpha^{14,9}$: 1,4753; $n_D^{14,9}$: 1,4787; $n_\beta^{14,9}$: 1,4870; $n_\gamma^{14,9}$: 1,4942.

[4-Brom-phenyl]-trichlormonosilan, [4-Brom-phenyl]-siliciumtrichlorid $C_6H_4Cl_3BrSi = C_6H_4Br\cdot SiCl_3$. *B.* Aus Siliciumtetrachlorid bei Einw. von 4-Brom-phenylmagnesiumbromid in Äther unter anfänglicher Kühlung und folgendem Erwärmen zum Sieden (GRÜTTNER, KRAUSE, *B.* **50**, 1562). — Kp_{15}: 120—125° (G., K.). — Raucht schwach an der Luft (G., K.). Beim Kochen mit Äthylmagnesiumbromid in Äther erhält man Triäthyl-[4-brom-phenyl]-monosilan (S. 526) (G., K.); kocht man mit überschüssigem Äthylmagnesiumbromid in Äther, destilliert den Äther ab und erhitzt das Reaktionsprodukt auf 180°, so erhält man Triäthyl-[4-äthyl-phenyl]-monosilan (S. 526) (G., CAUER, *B.* **51**, 1292).

2. **Benzylmonosilansäure, Benzylsiliconsäure, „Silicophenylessigsäure"** $C_7H_8O_2Si = C_6H_5\cdot CH_2\cdot SiO_2H$.

Benzylmonosilanorthosäure-trichlorid, Benzylorthosiliconsäure-trichlorid, Benzyltrichlormonosilan, Benzylsiliciumtrichlorid $C_7H_7Cl_3Si = C_6H_5\cdot CH_2\cdot SiCl_3$ *(S. 912).* Kp_{18}: 106,5—107,5° (BYGDÉN, *B.* **45**, 712). Kp: 215—216° (MEADS, KIPPING, *Soc.* **107**, 463). — Liefert beim Behandeln mit 3,3 Mol Methylmagnesiumbromid in Äther Trimethylbenzylmonosilan (S. 526) (B.). Mit 1,1 Mol Phenylmagnesiumbromid in Äther entsteht Phenylbenzylsiliciumdichlorid (S. 535) (MARTIN, *B.* **45**, 409; ROBISON, K., *Soc.* **101**, 2164).

B. Monosilansäure-derivate der Monosilane.

[4-Triäthylsilyl-phenyl]-siliciumtrichlorid $C_{12}H_{19}Cl_3Si_2 = (C_2H_5)_3Si\cdot C_6H_4\cdot SiCl_3$. *B.* Aus 4-Triäthylsilyl-phenylmagnesiumbromid (S. 556) beim Kochen mit Siliciumtetrachlorid in Äther (GRÜTTNER, CAUER, *B.* **51**, 1288). — Öl von stechendem Geruch. $Kp_{13,5}$: 173° bis 176°. — Raucht an der Luft. Wird durch Wasser sofort zersetzt. Liefert bei Einw. von Äthylmagnesiumbromid in Äther 1.4-Bis-triäthylsilyl-benzol (S. 527).

5. Abkömmlinge des Disilans $H_3Si\cdot SiH_3$, Verbindungen, die vom Typus $R\cdot SiH_2\cdot SiH_3$ ableitbar sind.

Hexaphenyldisilan $C_{36}H_{30}Si_2 = (C_6H_5)_3Si\cdot Si(C_6H_5)_3$. *B.* Beim Kochen von Triphenylsiliciumchlorid (S. 531) mit Natrium und Xylol in einer Stickstoff-Atmosphäre (SCHLENK, RENNING, RACKY, *B.* **44**, 1178). — Krystalle. F: ca. 354°. Ziemlich leicht löslich in heißem Xylol, schwer in allen anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln in der Wärme.

XXVII. C-Zinn-Verbindungen.

1. Verbindungen, die vom Typus $R \cdot SnH_3$ ableitbar sind.

A. Stannan-derivate der Kohlenwasserstoffe.

1. Stannane $C_nH_{2n+2}Sn$.

Cyclohexylstannan $C_6H_{14}Sn = C_6H_{11} \cdot SnH_3$.

Tetracyclohexylstannan, Zinntetracyclohexyl, Tetracyclohexylzinn $C_{24}H_{44}Sn = (C_6H_{11})_4Sn$. *B.* Aus Cyclohexylmagnesiumbromid und Zinntetrachlorid in Äther (GRÜTTNER, *B.* **47**, 3265) oder Benzol (KRAUSE, POHLAND, *B.* **57**, 535). — Geruchlose Tafeln (aus Benzol); F: 263—264° (unkorr.) (K., P.). Leicht löslich in heißem Benzol, schwerer in warmem Äther, sehr schwer in heißem Alkohol (K., P.), unlöslich in Wasser (GR.). — Liefert beim Erwärmen mit Zinntetrachlorid in Benzol ein bei 264° schmelzendes Produkt (GR.). Mit 2,2 Mol Brom in Schwefelkohlenstoff entsteht Dicyclohexylzinndibromid (S. 541) (GR.). Beim Erhitzen mit überschüssigem Jod in Benzol auf 110° erhält man Dicyclohexylzinndijodid (S. 541) (GR.).

2. Stannane $C_nH_{2n-4}Sn$.

1. Phenylstannan $C_6H_8Sn = C_6H_5 \cdot SnH_3$.

Methyltriphenylstannan, Zinnmethyltriphenyl, Methyltriphenylzinn $C_{19}H_{18}Sn = (CH_3)(C_6H_5)_3Sn$. *B.* Aus Triphenylzinnchlorid (S. 540) und überschüssigem Methylmagnesiumhalogenid (KRAUSE, SCHMITZ, *B.* **52**, 2157). — Krystalle (aus Äther). F: 60° (unkorr.). $D_4^{63,9}$: 1,3113. $n_\alpha^{63,9}$: 1,6000; $n_D^{63,9}$: 1,6066; $n_\beta^{63,9}$: 1,6235; $n_\gamma^{63,9}$: 1,6383. Sehr leicht löslich in Benzol und Chloroform, leicht in Äther, schwer in kaltem Alkohol. — Liefert beim Behandeln mit Silbernitrat in alkoh. Lösung die Verbindung $2C_6H_5Ag + AgNO_3$ (S. 591).

Äthyltriphenylstannan, Zinnäthyltriphenyl, Äthyltriphenylzinn $C_{20}H_{20}Sn = (C_2H_5)(C_6H_5)_3Sn$. *B.* Aus Triphenylzinnchlorid (S. 540) und überschüssigem Äthylmagnesiumhalogenid (KRAUSE, SCHMITZ, *B.* **52**, 2158). — Prismen (aus Alkohol). Aus der Schmelze krystallisieren Tafeln. F: 56° (unkorr.). D_4^{66}: 1,2953. n_α^{66}: 1,5992; n_D^{66}: 1,6054; n_β^{66}: 1,6224. — Liefert beim Behandeln mit Quecksilberchlorid in Alkohol Phenylquecksilberchlorid (S. 563), mit Silbernitrat die Verbindung $2C_6H_5Ag + AgNO_3$ (S. 591).

Tetraphenylstannan, Zinntetraphenyl, Tetraphenylzinn $C_{24}H_{20}Sn = (C_6H_5)_4Sn$ *(S. 914)*. *B.* Aus Bis-carbäthoxymethyl-zinndijodid (Ergw. Bd. III/IV, S. 589) bei Einw. von Phenylmagnesiumbromid in Äther (EMMERT, ELLER, *B.* **44**, 2331). — F: 223° (CAMBI, *R. A. L.* [5] **21** I, 776), 225,7° (PASCAL, *Bl.* [4] **11**, 323). Thermische Analyse der binären Systeme mit Triphenylstibin: C.; mit Tetraphenylsilicium (Eutektikum bei 221° und 33 Gew.-% Tetraphenylsilicium) und mit Tetraphenylblei: P.; mit Diphenylquecksilber: C. — Liefert beim Behandeln mit Brom in Pyridin bei —48° Triphenylzinnbromid (S. 540) (KRAUSE, *B.* **51**, 913).

2. Stannane $C_7H_{10}Sn$.

1. ***o-Tolylstannan*** $C_7H_{10}Sn = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SnH_3$.

Tetra-o-tolyl-stannan, Zinn-tetra-o-tolyl, Tetra-o-tolyl-zinn $C_{28}H_{28}Sn = (CH_3 \cdot C_6H_4)_4Sn$. *B.* Aus o-Tolylmagnesiumbromid bei Einw. von Zinntetrachlorid in Äther (KRAUSE, SCHMITZ, *B.* **52**, 2158; vgl. a. PFEIFFER, *Z. anorg. Ch.* **68**, 122). — Krystalle (aus Benzol). F: 214—215° (unkorr.) (K., BECKER, *B.* **53**, 185 Anm. 1). Ziemlich leicht löslich in Benzol, löslich in Äther, fast unlöslich in Alkohol (K., SCH.).

2. ***p-Tolylstannan*** $C_7H_{10}Sn = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SnH_3$.

Triphenyl-p-tolyl-stannan, Zinn-triphenyl-p-tolyl, Triphenyl-p-tolyl-zinn $C_{25}H_{22}Sn = (C_6H_5)_3(CH_3 \cdot C_6H_4)Sn$. *B.* Aus Triphenylzinnchlorid (S. 540) bei Einw. von überschüssigem p-Tolylmagnesiumhalogenid (KRAUSE, SCHMITZ, *B.* **52**, 2156). — Nadeln (aus Alkohol oder Äther). F: 124° (unkorr.). Sehr leicht löslich in Benzol und Chloroform, leicht in Äther, schwer in kaltem Alkohol. — Reduziert Silbernitrat in alkoh. Lösung beim Kochen (K., SCH., *B.* **52**, 2164).

Tetra-p-tolyl-stannan, Zinn-tetra-p-tolyl, Tetra-p-tolyl-zinn $C_{28}H_{28}Sn = (CH_3 \cdot C_6H_4)_4Sn$. *B.* Aus p-Tolylmagnesiumbromid beim Erwärmen mit Zinntetrabromid in Äther (PFEIFFER, *Z. anorg. Ch.* **68**, 122). — Nadeln (aus Pyridin). F: 230° (PF.). Leicht löslich in Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, heißem Pyridin und heißem Essigester, schwer löslich in Äther, Alkohol und heißem Eisessig (PF.). — Liefert beim Behandeln mit Brom in siedendem Tetrachlorkohlenstoff nicht näher beschriebenes Di-p-tolyl-zinndibromid, das durch Natronlauge zu Di-p-tolyl-zinnoxyd (S. 541) verseift wird (SMITH, KIPPING, *Soc.* **103**, 2049).

3. ***Benzylstannan*** $C_7H_{10}Sn = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SnH_3$.

Diäthyldibenzylstannan, Zinndiäthyldibenzyl, Diäthyldibenzylzinn $C_{18}H_{24}Sn = (C_2H_5)_2(C_6H_5 \cdot CH_2)_2Sn$. *B.* Aus Dibenzylzinndichlorid (S. 541) beim Behandeln mit überschüssigem Äthylmagnesiumbromid in Äther, Abdestillieren des Äthers und Erhitzen des Rückstands auf 100° (SMITH, KIPPING, *Soc.* **101**, 2561). — Kp_{20}: 223—224°. Löslich in organischen Lösungsmitteln. — Zersetzt sich beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck. Beim Aufbewahren an der Luft entsteht Benzaldehyd. Einw. von konz. Schwefelsäure und von Chlorsulfonsäure: SM., K.

Äthylpropyldibenzylstannan, Zinnäthylpropyldibenzyl, Äthylpropyldibenzylzinn $C_{19}H_{26}Sn = (C_2H_5)(C_2H_5 \cdot CH_2)(C_6H_5 \cdot CH_2)_2Sn$. *B.* Aus Äthyltribenzylstannan (s. u.) durch Einw. von Jod in Kohlenstofftetrachlorid in der Wärme oder am Licht, Behandeln des entstandenen Äthyldibenzylzinnjodids mit Propylmagnesiumbromid in Äther, Abdestillieren des Äthers und Erhitzen des Rückstands auf ca. 140° (SMITH, KIPPING, *Soc.* **101**, 2561). — Kp_{15}: 220—225°. Löslich in organischen Lösungsmitteln. — Zersetzt sich beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck. Beim Aufbewahren an der Luft entsteht Benzaldehyd. Einw. von konz. Schwefelsäure sowie von Chlorsulfonsäure: SM., K.

Äthyltribenzylstannan, Zinnäthyltribenzyl, Äthyltribenzylzinn $C_{23}H_{26}Sn = (C_2H_5)(C_6H_5 \cdot CH_2)_3Sn$. *B.* Aus Tribenzylzinnchlorid (S. 540) beim Behandeln mit überschüssigem Äthylmagnesiumbromid in Äther, Abdestillieren des Äthers und Erhitzen des Rückstandes auf 100° (SMITH, KIPPING, *Soc.* **101**, 2560). — Tafeln (aus Alkohol + Petroläther). F: 31—32°. Leicht löslich in Äther, Benzol und Chloroform, löslich in Alkohol, schwer löslich in Petroläther. — Zersetzt sich beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck. Beim Aufbewahren an der Luft entsteht Benzaldehyd. Liefert bei der Einw. von Jod nicht näher beschriebenes Äthyldibenzylzinnjodid, das sich mit Propylmagnesiumbromid zu Äthylpropyldibenzylstannan (s. o.) umsetzt.

Tetrabenzylstannan, Zinntetrabenzyl, Tetrabenzylzinn $C_{28}H_{28}Sn = (C_6H_5 \cdot CH_2)_4Sn$. *B.* Aus Zinntetrachlorid beim Behandeln mit Benzylchlorid und Magnesium in Äther, Abdestillieren des Äthers und Erhitzen des Reaktionsgemisches auf 100° (SMITH, KIPPING, *Soc.* **101**, 2559). — Prismen (aus Petroläther). F: 42—43°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln außer Petroläther. — Beim Aufbewahren an der Luft entsteht Benzaldehyd.

3. [2.5-Dimethyl-phenyl]-stannan $C_8H_{12}Sn = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot SnH_3$.

Triphenyl-[2.5-dimethyl-phenyl]-stannan, Triphenyl-[2.5-dimethyl-phenyl]-zinn $C_{26}H_{24}Sn = (C_6H_5)_3[(CH_3)_2C_6H_3]Sn$. *B.* Aus Triphenylzinnchlorid (S. 540) bei Einw. von [2.5-Dimethyl-phenyl]-magnesiumhalogenid (KRAUSE, SCHMITZ, *B.* **52**, 2156). — Tafeln (aus Alkohol). F: 100,5° (unkorr.). Leicht löslich in Benzol, Äther und Chloroform, schwer in kaltem Alkohol. — Reduziert Silbernitrat beim Kochen in Alkohol.

3. Stannane $C_nH_{2n-10}Sn$.

α-Naphthylstannan $C_{10}H_{10}Sn = C_{10}H_7 \cdot SnH_3$.

Triphenyl-α-naphthyl-stannan, Zinn-triphenyl-α-naphthyl, Triphenyl-α-naphthyl-zinn $C_{28}H_{22}Sn = (C_6H_5)_3(C_{10}H_7)Sn$. *B.* Aus Triphenylzinnchlorid (s. u.) und α-Naphthylmagnesiumhalogenid (KRAUSE, SCHMITZ, *B.* **52**, 2157). — Prismen (aus Alkohol). F: 125° (unkorr.).

B. Stannan-derivate der C-Silicium-Verbindungen.

Triäthyl-[4-triäthylsilyl-phenyl]-stannan, Triäthyl-[4-triäthylstannyl-phenyl]-monosilan, 1-Triäthylsilyl-4-triäthylstannyl-benzol $C_{18}H_{34}SiSn = (C_2H_5)_3Si \cdot C_6H_4 \cdot Sn(C_2H_5)_3$. *B.* Aus 4-Triäthylsilyl-phenylmagnesiumbromid (S. 556) beim Kochen mit Triäthylzinnbromid (Ergw. Bd. III/IV, S. 586) in Äther (GRÜTTNER, KRAUSE, *B.* **50**, 1566). — Kp_{18}: 214° (unkorr.). $D_4^{21,2}$: 1,1216. $n_\alpha^{21,2}$: 1,5239; $n_D^{21,2}$: 1,5276; $n_\beta^{21,2}$: 1,5389; $n_\gamma^{21,2}$: 1,5486.

2. Verbindungen, die vom Typus $R \cdot SnH_2 \cdot OH$ ableitbar sind.

1. Verbindung $C_6H_8OSn = C_6H_5 \cdot SnH_2 \cdot OH$.

Triphenylzinnhydroxyd $C_{18}H_{16}OSn = (C_6H_5)_3Sn \cdot OH$ *(S. 914)*. *B.* Das Bromid entsteht aus Tetraphenylstannan (S. 538) bei Einw. von Brom in Pyridin bei —48° (KRAUSE, *B.* **51**, 913). Aus dem Bromid erhält man die freie Base durch Schütteln der äther. Lösung mit Alkalilauge (K.). — Die freie Base ist leicht löslich in Äther (K.). — Chlorid $(C_6H_5)_3SnCl$. Krystalle (aus Alkohol). F: 112—113° (PFEIFFER, *A.* **376**, 341). $Kp_{13,5}$: 240° (unkorr.) (K., *B.* **51**, 914). Sehr leicht löslich in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln (K.). Reaktion mit Alkyl- und Arylmagnesiumhalogeniden: K., SCHMITZ, *B.* **52**, 2156. Liefert mit salzsaurem Pyridin in chlorwasserstoffhaltigem Methanol die Verbindung $(C_6H_5)_3SnCl + 2HCl + 2C_5H_5N$ (Syst. No. 3051) (PF.). — Bromid $(C_6H_5)_3SnBr$. Krystalle (aus Äther), F: 120,5° (unkorr.) (K., *B.* **51**, 914); Nadeln (aus Alkohol), F: 121—123° (PF., *A.* **376**, 342; *Z. anorg. Ch.* **71**, 120). $Kp_{13,5}$: 249° (unkorr.) (K.); zersetzt sich etwas bei der Destillation (K.). Liefert mit Pyridinhydrobromid in bromwasserstoffhaltigem Methanol die Verbindung $(C_6H_5)_3SnBr + 2HBr + 2C_5H_5N$ (Syst. No. 3051) (PF.). — Jodid $(C_6H_5)_3SnI$. Prismen. F: 121° (unkorr.) (KR., *B.* **51**, 914). $Kp_{13,5}$: 253° (unkorr.; geringe Zers.).

2. Verbindung $C_7H_{10}OSn = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SnH_2 \cdot OH$.

Tribenzylzinnhydroxyd $C_{21}H_{22}OSn = (C_6H_5 \cdot CH_2)_3Sn \cdot OH$ *(S. 915)*. *B.* Beim Kochen von Dibenzylzinnoxyd (S. 541) mit Chinolin (SMITH, KIPPING, *Soc.* **103**, 2047). Neben anderen Produkten aus Dianhydro-tris-[dibenzylzinndihydroxyd] (S. 542) beim Erhitzen mit Wasser und wenig Aceton auf 180° (SM., K., *Soc.* **103**, 2045). — Tafeln (aus Benzol). F: 117—121° (PFEIFFER, *Z. anorg. Ch.* **68**, 119), 124—125° (SM., K., *Soc.* **103**, 2047). Leicht löslich in Benzol, Pyridin, heißem Alkohol, heißem Essigester und Schwefelkohlenstoff, schwer löslich in heißem Äther und heißem Ligroin, unlöslich in Wasser (PF.). Kryoskopisches Verhalten in Benzol und ebullioskopisches Verhalten in Chloroform: SM., K., *Soc.* **103**, 2042. — Zersetzt sich bei längerem Aufbewahren (PF.). Liefert bei der Einw. von Acetylchlorid oder Benzoylchlorid das Chlorid (s. u.), bei der Einw. von Acetylbromid das Bromid (s. u.) (PF.). — Chlorid $(C_6H_5 \cdot CH_2)_3SnCl$. *B.* Aus Zinntetrachlorid durch Einw. von Benzylchlorid in Gegenwart von Magnesium in Äther (SM., K., *Soc.* **101**, 2556). Aus Tribenzylzinnhydroxyd bei Einw. von Acetylchlorid oder Benzoylchlorid (PF., *Z. anorg. Ch.* **68**, 120). Krystalle (aus Eisessig). F: 142—144° (PF.), 143—145° (SM., K., *Soc.* **101**, 2557). Sehr leicht löslich in Aceton, Benzol und Chloroform, löslich in Äther und Alkohol, unlöslich in Wasser (SM., K., *Soc.* **101**, 2557). Löslich in heißem Pyridin (PF.). Liefert beim Erwärmen mit Jod in Tetrachlorkohlenstoff unter Belichtung Dibenzylzinndichlorid (S. 541), Dibenzylzinndijodid und Benzyljodid (SM., K., *Soc.* **101**, 2557). Beim Behandeln mit überschüssigem Äthylmagnesiumbromid in Äther, Abdestillieren des Äthers und Erhitzen des Rückstandes auf 100° erhält man Äthyltribenzylstannan (S. 539) (SM., K., *Soc.* **101**, 2560). — Bromid $(C_6H_5 \cdot CH_2)_3SnBr$. *B.* Aus Tribenzylzinnhydroxyd bei Einw. von Acetylbromid (PF., *Z. anorg. Ch.* **68**, 120). — Krystalle (aus Ligroin). F: 125—128°.

3. Verbindungen, die vom Typus $R \cdot SnH(OH)_2$ bezw. $R \cdot SnHO$ ableitbar sind.

A. Derivate der Kohlenwasserstoffe.

1. Verbindungen $C_nH_{2n+2}O_2Sn$.

Verbindung $C_6H_{14}O_2Sn = C_6H_{11} \cdot SnH(OH)_2$ bezw. Anhydroform $C_6H_{12}OSn = C_6H_{11} \cdot SnHO$.

Dicyclohexylzinndihydroxyd $C_{12}H_{24}O_2Sn = (C_6H_{11})_2Sn(OH)_2$. *B.* Das Dibromid entsteht beim Behandeln von Tetracyclohexylstannan (S. 538) mit 2,2 Mol Brom in Schwefelkohlenstoff (GRÜTTNER, *B.* **47**, 3265). Das Dijodid bildet sich beim Erhitzen von Tetracyclohexylstannan mit überschüssigem Jod in Benzol auf 110° (G.; vgl. dazu KRAUSE, POHLAND, *B.* **57**, 542). — Dibromid $(C_6H_{11})_2SnBr_2$. Nadeln (aus Äther). F: 58° (G.). — Dijodid $(C_6H_{11})_2SnI_2$. Krystalle. Über den Schmelzpunkt vgl. G.; K., P.

2. Verbindungen $C_nH_{2n-4}O_2Sn$.

1. Verbindung $C_6H_8O_2Sn = C_6H_5 \cdot SnH(OH)_2$ bezw. Anhydroform $C_6H_6OSn = C_6H_5 \cdot SnHO$.

Diphenylzinnoxyd, Diphenylstannon $C_{12}H_{10}OSn = (C_6H_5)_2SnO$ und Salze $(C_6H_5)_2SnAc_2$ *(S. 915)*. Zur Konstitution des Diphenylzinnoxyds vgl. SMITH, KIPPING, *Soc.* **103**, 2039, 2050. — Wird weder durch 15%ige Kalilauge noch durch siedendes Chinolin angegriffen (SM., K., *Soc.* **103**, 2049). — Dibromid $(C_6H_5)_2SnBr_2$. *B.* Durch Einw. von 2 Mol Brom auf Tetraphenylzinn in siedendem Kohlenstofftetrachlorid (SM., K.).

2. Verbindungen $C_7H_{10}O_2Sn$.

1. ***Verbindung*** $C_7H_{10}O_2Sn = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SnH(OH)_2$ bezw. Anhydroform $C_7H_8OSn = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SnHO$.

Di-p-tolyl-zinnoxyd, Di-p-tolyl-stannon $C_{14}H_{14}OSn = (CH_3 \cdot C_6H_4)_2SnO$ und Salze $(CH_3 \cdot C_6H_4)_2SnAc_2$. Zur Konstitution des Di-p-tolyl-zinnoxyds vgl. SMITH, KIPPING, *Soc.* **103**, 2039, 2050. — *B.* Das (nicht näher beschriebene) Dibromid entsteht aus Tetra-p-tolylstannan (S. 539) bei Einw. von 2 Mol Brom in siedendem Tetrachlorkohlenstoff und wird durch Einw. von Natronlauge in Di-p-tolyl-zinnoxyd umgewandelt; Reinigung über das Dichlorid (SM., K., *Soc.* **103**, 2049). — Ist bei 300° noch nicht geschmolzen. Unlöslich in den üblichen Lösungsmitteln. — Dichlorid $(CH_3 \cdot C_6H_4)_2SnCl_2$. Tafeln (aus Petroläther). F: 38° bis 40°. Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

2. ***Verbindung*** $C_7H_{10}O_2Sn = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SnH(OH)_2$ bezw. Anhydroform $C_7H_8OSn = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SnHO$.

Dibenzylzinnoxyd, Dibenzylstannon $C_{14}H_{14}OSn = (C_6H_5 \cdot CH_2)_2SnO$ und Salze $(C_6H_5 \cdot CH_2)_2SnAc_2$. Zur Konstitution des Dibenzylzinnoxyds vgl. SMITH, KIPPING, *Soc.* **103**, 2038). — *B.* Dibenzylzinnoxyd entsteht aus Dianhydro-tris-[dibenzylzinndihydroxyd] beim Erhitzen auf ca. 160° in einer Kohlendioxyd-Atmosphäre, beim Kochen mit Brombenzol sowie beim Behandeln mit 15%iger Kalilauge bei Zimmertemperatur (SM., K., *Soc.* **103**, 2045, 2046). Aus Dibenzylzinndijodid oder Dibenzylzinndichlorid beim Behandeln mit konz. Ammoniak (SM., K., *Soc.* **101**, 2558; **103**, 2047). — Pulver. F: 254—260° (Zers.) (SM., K., *Soc.* **103**, 2038, 2046). Unlöslich in den meisten Lösungsmitteln (SM., K., *Soc.* **103**, 2046). — Wird beim Aufbewahren an der Luft im Licht oberflächlich gelb (SM., K., *Soc.* **103**, 2046). Beim Erhitzen an der Luft auf ca. 115° erhält man ein nach Benzaldehyd riechendes Öl (SM., K., *Soc.* **103**, 2046). Geht bei Einw. von 15%iger Kalilauge teilweise in Dianhydro-tris-[dibenzylzinndihydroxyd] über (SM., K., *Soc.* **103**, 2047). Liefert beim Behandeln mit Salzsäure in Aceton Dibenzylzinndichlorid (SM., K., *Soc.* **103**, 2045). Beim Kochen mit Benzylacetat erhält man ein krystallines Pulver, das bei ca. 155—170° schmilzt (SM., K., *Soc.* **103**, 2047). Beim Kochen mit Chinolin entsteht Tribenzylzinnhydroxyd (S. 540) (SM., K., *Soc.*

103, 2047). — Dichlorid $(C_6H_5\cdot CH_2)_2SnCl_2$. *B.* Neben viel Tribenzylzinnchlorid (S. 540) bei Einw. von 2 Mol Benzylchlorid auf Zinntetrachlorid in Gegenwart von Magnesium in Äther (SM., K., *Soc.* **101**, 2557). Aus Tribenzylzinnchlorid beim Erwärmen mit Jod in Tetrachlorkohlenstoff unter Belichtung, neben Dibenzylzinndijodid (SM., K., *Soc.* **101**, 2557). Aus Dibenzylzinnoxyd bei Einw. von Salzsäure in Aceton (SM., K., *Soc.* **101**, 2558). Nadeln (aus Eisessig). F: 163—164° (SM., K., *Soc.* **101**, 2558). Leicht löslich in Aceton, Alkohol, Äther und Chloroform, schwer in heißem Petroläther (SM., K., *Soc.* **101**, 2558). Über die bei der Hydrolyse des Dichlorids mit Kalilauge entstehenden Produkte vgl. SM., K., *Soc.* **103**, 2039. Beim Behandeln mit verdünntem wäßrigem Ammoniak in der Kälte erhält man Dianhydro-tris-[dibenzylzinndihydroxyd]; beim Erwärmen mit konzentriertem wäßrigem Ammoniak bildet sich als Hauptprodukt Dibenzylzinnoxyd (SM., K., *Soc.* **103**, 2040, 2047). Dibenzylzinndichlorid liefert beim Behandeln mit Äthylmagnesiumbromid in Äther, Abdestillieren des Äthers und Erhitzen des Rückstands auf 100° Diäthyldibenzylstannan (S. 539) (SM., K., *Soc.* **101**, 2561). — Dibromid $(C_6H_5\cdot CH_2)_2SnBr_2$. *B.* Aus Dibenzylzinnoxyd bei Einw. von Bromwasserstoff in Aceton (SM., K., *Soc.* **101**, 2559). — Nadeln (aus Petroläther). F: 130°. Ziemlich leicht löslich. — Dijodid $(C_6H_5\cdot CH_2)_2SnI_2$. *B.* Neben dem Dichlorid aus Tribenzylzinnchlorid beim Erwärmen mit Jod in Tetrachlorkohlenstoff unter Belichtung (SM., K., *Soc.* **101**, 2558). Aus Dibenzylzinnoxyd bei Einw. von Jodwasserstoffsäure und Aceton (SM., K., *Soc.* **101**, 2559). Gelbe Nadeln (aus Äther und Petroläther). F: 86—87°. Sehr leicht löslich in Tetrachlorkohlenstoff. — Diacetat $(C_6H_5\cdot CH_2)_2Sn(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Dibenzylzinnoxyd beim Lösen in heißem Eisessig (SM., K., *Soc.* **101**, 2559). Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 136—137°. Leicht löslich in Aceton, Alkohol, Benzol und Chloroform. Löst sich langsam in Kalilauge. Kryoskopisches Verhalten in Benzol: SM., K., *Soc.* **103**, 2042.

Dianhydro-tris-[dibenzylzinndihydroxyd] $C_{42}H_{44}O_4Sn_3 = [HO\cdot Sn(CH_2\cdot C_6H_5)_2\cdot O]_2 Sn(CH_2\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Aus Dibenzylzinndichlorid beim Behandeln mit ca. 7%iger Kalilauge und darauf mit Kohlendioxyd oder einer zur Neutralisation der Kalilauge unzureichenden Menge verd. Essigsäure; man läßt das Reaktionsprodukt an der Luft altern (SMITH, KIPPING, *Soc.* **103**, 2039, 2040). Aus Dibenzylzinndichlorid bei Einw. von verdünntem wäßrigem Ammoniak in der Kälte (SM., K., *Soc.* **103**, 2040). Aus Dibenzylzinnoxyd beim Aufbewahren mit 15%iger wäßriger Kalilauge (SM., K., *Soc.* **103**, 2047). — Krystallisiert mit Krystalllösungsmitteln: $3C_{42}H_{44}O_4Sn_3 + 5C_6H_6$ (aus Benzol); $3C_{42}H_{44}O_4Sn_3 + 4CH_3\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (aus Essigester); $3C_{42}H_{44}O_4Sn_3 + 5CHCl_3$ (aus Chloroform); $3C_{42}H_{44}O_4Sn_3 + 4CCl_4$ (aus Tetrachlorkohlenstoff). Das Krystallösungsmittel entweicht sehr schnell an der Luft; das von Lösungsmittel freie Produkt geht beim Erhitzen in Dibenzylzinnoxyd über und schmilzt wie dieses bei 254—260° (unter geringer Zers.) (SM., K., *Soc.* **103**, 2038, 2040). Sehr leicht löslich in Benzol, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff, löslich in Essigester, schwer löslich in kaltem Äther und Aceton, unlöslich in Alkohol, Petroläther und Wasser. Löst sich langsam in Alkalien. Kryoskopisches Verhalten in Benzol und ebullioskopisches Verhalten in Chloroform: SM., K. — Zersetzt sich beim Erhitzen an der Luft unter Bildung von Benzaldehyd. Bleibt beim Erhitzen in einer Kohlendioxyd-Atmosphäre auf 100° unverändert; bei 160—170° entsteht Dibenzylzinnoxyd; bei 170—175° findet weitergehende Zersetzung statt. Beim Erhitzen mit Wasser und wenig Aceton auf 180° bilden sich Tribenzylzinnhydroxyd, wenig Dibenzyl und andere Produkte. Geht beim Kochen mit Brombenzol vollständig, bei 3-tägiger Einw. von 15%iger Kalilauge bei Zimmertemperatur zum Teil in Dibenzylzinnoxyd über.

B. Derivate der Carbonsäuren.

Bis-[2-carbäthoxy-phenyl]-zinndijodid $C_{18}H_{18}O_4I_2Sn = (C_2H_5\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_4)_2SnI_2$. *B.* Beim Erhitzen von 2-Jod-benzoesäureäthylester mit Zinn und etwas Jod im Rohr auf 150° (EMMERT, ELLER, *B.* **44**, 2331). — Mikroskopische graugelbe Nadeln. Zersetzt sich oberhalb 300° ohne zu schmelzen. Sehr schwer löslich in allen Lösungsmitteln.

XXVIII. C-Blei-Verbindungen.

1. Verbindungen, die von dem Radikal R·PbH_2 ableitbar sind.

Tricyclohexylblei $C_{18}H_{33}Pb = (C_6H_{11})_3Pb$. Zur Konstitution und Zusammensetzung vgl. KRAUSE, *B.* **54**, 2062. — *B.* Durch allmähliches Zugeben von Bleichlorid zu Cyclohexylmagnesiumbromid in Äther und mehrstündiges Kochen des Reaktionsgemisches (GRÜTTNER, *B.* **47**, 3260; K.). — Stark zum Niesen reizende, gelbe, hexagonale Krystalle (aus Benzol) (GR.). Verpufft bei raschem Erhitzen bei ca. 225°, zersetzt sich bei langsamem Erhitzen von 200° an (GR.). Färbt sich am Licht braun. Löslichkeit in verschiedenen Lösungsmitteln bei 22,5°: GR. — Liefert bei der Einw. von Chlor in Tetrachlorkohlenstoff + Chloroform bei 0° oder bei der Einw. von Chlorwasserstoff in Chloroform bei 5—10° Dicyclohexylbleidichlorid (S. 547), reagiert analog mit Brom in Tetrachlorkohlenstoff und mit Bromwasserstoff oder Jod in Benzol (GR.).

Tris-[2.5-dimethyl-phenyl]-blei, „Tri-p-xylyl-blei" $C_{24}H_{27}Pb = [(CH_3)_2C_6H_3]_3Pb$. Kryoskopische Molekulargewichts-Bestimmung in Benzol ergab doppeltes Molekulargewicht (KRAUSE, SCHMITZ, *B.* **52**, 2167, 2169). — *B.* Durch allmähliches Zugeben von 0,5 Mol Bleichlorid zu 1 Mol [2.5-Dimethyl-phenyl]-magnesiumbromid in Äther und folgendes Kochen des Reaktionsgemisches (KR., SCH., *B.* **52**, 2166, 2167). — Grünlichgelbes Krystallpulver (aus Benzol). F: 220—225° (unkorr.; Zers.). Leicht löslich in heißem Benzol, schwer in Äther. Bei 30,4° lösen 100 g Methanol 0,024 g, 100 g Benzol 3,75 g, 100 g Chloroform 5,12 g. Die Lösungen sind blaßgelb. — Im Sonnenlicht werden die Lösungen unter Bildung eines weißen Niederschlags entfärbt. Ist gegen Sauerstoff beständig. Liefert mit 0,5 Mol Brom in Pyridin bei —40° Tris-[2.5-dimethyl-phenyl]-bleibromid (S. 547), mit 1 Mol Brom in Chloroform bei —10° Bis-[2.5-dimethyl-phenyl]-bleidibromid (S. 547).

2. Verbindungen, die vom Typus R·PbH_3 ableitbar sind.

A. Derivate der Kohlenwasserstoffe.

a) Verbindungen $C_nH_{2n-7}\cdot PbH_3$.

1. Phenylplumban $C_6H_8Pb = C_6H_5\cdot PbH_3$.

Trimethylphenylplumban, Bleitrimethylphenyl, Trimethylphenylblei $C_9H_{14}Pb = C_6H_5\cdot Pb(CH_3)_3$. *B.* Durch Kochen von Trimethylbleibromid mit Phenylmagnesiumhalogenid in Äther (GRÜTTNER, GRÜTTNER, *B.* **51**, 1294). — Kp_{13}: 104° (unkorr.). $D_{4\,vac.}^{23,7}$: 1,7342. $n_\alpha^{23,7}$: 1,5753; $n_D^{23,7}$: 1,5816; $n_\beta^{23,7}$: 1,5988; $n_\gamma^{23,7}$: 1,6138. Löslich in Alkohol und anderen organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser. — Gibt mit Brom in Äther bei —75° Brombenzol, Trimethylbleibromid und geringe Mengen Dimethylbleidibromid.

Triäthylphenylplumban, Bleitriäthylphenyl, Triäthylphenylblei $C_{12}H_{20}Pb = C_6H_5 \cdot Pb(C_2H_5)_3$. *B.* Durch Erhitzen von Triäthylbleibromid mit Phenylmagnesiumhalogenid in Äther (GRÜTTNER, GRÜTTNER, *B.* **51**, 1296). — Kp_{12}: 135° (unkorr.). $D_{4\,vac.}^{21,1}$: 1,5920. $n_\alpha^{21,1}$: 1,5698; $n_D^{21,1}$: 1,5757, $n_\beta^{21,1}$: 1,5917; $n_\gamma^{21,1}$: 1,6057. Löslich in Alkohol und anderen organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser. — Verhält sich gegen Brom analog Trimethylphenylblei.

Diäthyldiphenylplumban, Bleidiäthyldiphenyl, Diäthyldiphenylblei $C_{16}H_{20}Pb = (C_6H_5)_2Pb(C_2H_5)_2$. *B.* Durch Einw. von Diphenylbleidibromid auf Äthylmagnesiumbromid in Äther (MÖLLER, PFEIFFER, *B.* **49**, 2442). — Läßt sich teilweise ohne Zersetzung destillieren. D_4^{20}: 1,6435. n_D^{18}: 1,5939. — Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die äther. Lösung entsteht Diäthylbleidichlorid; analog erhält man mit Brom oder Bromwasserstoff Diäthylbleidibromid.

Dicyclohexyldiphenylplumban, Bleidicyclohexyldiphenyl, Dicyclohexyldiphenylblei $C_{24}H_{32}Pb = (C_6H_5)_2Pb(C_6H_{11})_2$. *B.* Aus Diphenylbleidibromid und Cyclohexylmagnesiumbromid oder aus Dicyclohexylbleidibromid und Phenylmagnesiumbromid in Äther (GRÜTTNER, *B.* **47**, 3263). — Blaßgelbe, hexagonale Blättchen (aus Benzol). Schmilzt unter Zersetzung bei 178—180° (unkorr.) im auf 175° vorgewärmten Bad. Färbt sich am Licht bräunlich, die Farbe geht im Dunkeln wieder zurück. Bei 22,5° lösen 100 g absol. Alkohol 0,32 g, 100 g Benzol 2,3 g, 100 g Tetrachlorkohlenstoff 0,84 g, 100 g Essigester 0,23 g Dicyclohexyldiphenylblei. — Gibt mit Brom, Jod, Chlorwasserstoff oder Bromwasserstoff Dicyclohexylbleidihalogenide.

Äthyltriphenylplumban, Bleiäthyltriphenyl, Äthyltriphenylblei $C_{20}H_{20}Pb = (C_6H_5)_3Pb \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Triphenylbleibromid und Äthylmagnesiumhalogenid in siedendem Äther (KRAUSE, SCHMITZ, *B.* **52**, 2155). — Nadeln (aus Alkohol). F: 42° (unkorr.). Bei 235° erfolgt Bleiabscheidung. $D_{4\,vac.}^{61}$: 1,5885. n_α^{61}: 1,62628. Sehr leicht löslich in Äther, Benzol und Chloroform, ziemlich leicht in heißem Alkohol. — Gibt mit Silbernitrat in absol. Alkohol die Verbindung $(C_6H_5 \cdot Ag)_2 + AgNO_3$ (S. 591). Bei der Einw. von Quecksilberchlorid entsteht Phenylquecksilberchlorid.

Cyclohexyltriphenylplumban, Bleicyclohexyltriphenyl, Cyclohexyltriphenylblei $C_{24}H_{26}Pb = (C_6H_5)_3Pb \cdot C_6H_{11}$. *B.* Aus Triphenylbleibromid und Cyclohexylmagnesiumbromid in siedendem Äther (KRAUSE, SCHMITZ, *B.* **52**, 2154). — Krystalle (aus Alkohol). F: 119° (unkorr.). Zersetzt sich bei 160° unter Bleiabscheidung. Bei 30,4° lösen 100 g Methanol 0,57 g, 100 g Alkohol 1,3 g, 100 g Benzol 47 g, 100 g Chloroform 39 g. — Gibt mit Silbernitrat einen gelben Niederschlag von organischen Silberverbindungen.

Tetraphenylplumban, Bleitetraphenyl, Tetraphenylblei $C_{24}H_{20}Pb = (C_6H_5)_4Pb$ *(S. 917)*. *B.* {Aus Phenylmagnesiumbromid und Bleichlorid .... (PFEIFFER, TRUSKIER, *B.* **37**, 1126}; vgl. a. KRAUSE, SCHMITZ, *B.* **52**, 2165). — F: 227,7° (korr.) (PASCAL, *Bl.* [4] **11**, 323). Bei 30,4° lösen 100 g Methanol 0,052 g, 100 g Äthylalkohol 0,11 g, 100 g Benzol 1,69 g und 100 g Chloroform 1,88 g Tetraphenylblei (K., SCH., *B.* **52**, 2153). Thermische Analyse der binären Gemische mit Tetraphenylsilicium (Eutektikum bei 218,8° und 34 Gew.-% Tetraphenylsilicium) und mit Tetraphenylzinn: PA. — Liefert mit Brom in Pyridin bei —50° Triphenylbleibromid (GRÜTTNER, *B.* **51**, 1300), in Äther bei —75° dagegen hauptsächlich Diphenylbleidibromid und geringe Mengen Triphenylbleibromid (GR., KRAUSE, *B.* **50**, 575 Anm. 2; GR., *B.* **51**, 1299).

2. Verbindungen $C_7H_{10}Pb$.

1. ***o-Tolylplumban*** $C_7H_{10}Pb = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot PbH_3$.

Trimethyl-o-tolyl-plumban, Blei-trimethyl-o-tolyl, Trimethyl-o-tolyl-blei $C_{10}H_{16}Pb = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot Pb(CH_3)_3$. *B.* Durch Kochen von Trimethylbleibromid mit o-Tolylmagnesiumhalogenid in Äther (GRÜTTNER, GRÜTTNER, *B.* **51**, 1295). — Kp_{18}: 117,5—118° (unkorr.). $D_4^{21,4}$: 1,7395. $n_\alpha^{21,4}$: 1,5734; $n_D^{21,4}$: 1,5793; $n_\beta^{21,4}$: 1,5954; $n_\gamma^{21,4}$: 1,6095. Löslich in Alkohol und anderen organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser.

Triäthyl-o-tolyl-plumban, Blei-triäthyl-o-tolyl, Triäthyl-o-tolyl-blei $C_{13}H_{22}Pb = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot Pb(C_2H_5)_3$. *B.* Durch Kochen von Triäthylbleibromid mit o-Tolylmagnesiumhalogenid in Äther (GRÜTTNER, GRÜTTNER, *B.* **51**, 1297). — Kp_{15}: 153,5° (unkorr.). $D_4^{21,5}$: 1,5832. $n_\alpha^{21,5}$: 1,5682; $n_D^{21,5}$: 1,5740; $n_\beta^{21,5}$: 1,5897; $n_\gamma^{21,5}$: 1,6035. Löslich in Alkohol und anderen organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser.

Diphenyl-di-o-tolyl-plumban, Blei-diphenyl-di-o-tolyl, Diphenyl-di-o-tolyl-blei $C_{26}H_{24}Pb = (CH_3 \cdot C_6H_4)_2Pb(C_6H_5)_2$. *B.* Aus Diphenylbleidijodid und o-Tolylmagnesiumbromid in Äther (LEDERER, *B.* **49**, 349). — Nadeln (aus Alkohol). F: 134—135°. Sehr leicht löslich in Benzol, Chloroform und Ligroin.

2. ***p-Tolylplumban*** $C_7H_{10}Pb = CH_3\cdot C_6H_4\cdot PbH_3$.

Trimethyl-p-tolyl-plumban, Blei-trimethyl-p-tolyl, Trimethyl-p-tolyl-blei $C_{10}H_{16}Pb = CH_3\cdot C_6H_4\cdot Pb(CH_3)_3$. *B.* Durch Kochen von Trimethylbleibromid mit p-Tolylmagnesiumhalogenid in Äther (GRÜTTNER, GRÜTTNER, *B.* **51**, 1295). — Kp_{13}: 118—119° (unkorr.). D_4^{20}: 1,6826. n_α^{20}: 1,5672; n_D^{20}: 1,5732; n_β^{20}: 1,5895; n_γ^{20}: 1,6039. Löslich in Alkohol und anderen organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser.

Triäthyl-p-tolyl-plumban, Blei-triäthyl-p-tolyl, Triäthyl-p-tolyl-blei $C_{13}H_{22}Pb = CH_3\cdot C_6H_4\cdot Pb(C_2H_5)_3$. *B.* Durch Kochen von Triäthylbleibromid mit p-Tolylmagnesiumhalogenid in Äther (GRÜTTNER, GRÜTTNER, *B.* **51**, 1296). — Kp_{13}: 154° (unkorr.). $D_{4\,vac.}^{22}$: 1,5262. n_α^{22}: 1,5629; n_D^{22}: 1,5686; n_β^{22}: 1,5842; n_γ^{22}: 1,5979. Löslich in Alkohol und anderen organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser.

Triphenyl-p-tolyl-plumban, Blei-triphenyl-p-tolyl, Triphenyl-p-tolyl-blei $C_{25}H_{22}Pb = CH_3\cdot C_6H_4\cdot Pb(C_6H_5)_3$. *B.* Aus Triphenylbleibromid und p-Tolylmagnesiumbromid in siedendem Äther (KRAUSE, SCHMITZ, *B.* **52**, 2153). — Nadeln (aus Alkohol). F: 125,5° (unkorr.). Zersetzt sich bei 260°. Bei 30,4° lösen 100 g Methanol 0,40 g, 100 g Alkohol 0,74 g, 100 g Benzol 71 g, 100 g Chloroform 65 g Triphenyl-p-tolyl-blei. — Gibt mit Silbernitrat in konzentrierter alkoholischer Lösung einen gelben Niederschlag.

3. ***Benzylplumban*** $C_7H_{10}Pb = C_6H_5\cdot CH_2\cdot PbH_3$.

Trimethylbenzylplumban, Bleitrimethylbenzyl, Trimethylbenzylblei $C_{10}H_{16}Pb = C_6H_5\cdot CH_2\cdot Pb(CH_3)_3$. *B.* Durch Kochen von Trimethylbleibromid mit Benzylmagnesiumhalogenid in Äther (GRÜTTNER, GRÜTTNER, *B.* **51**, 1298). — Kp_{13}: ca. 124° (Zers.).

Triäthylbenzylplumban, Bleitriäthylbenzyl, Triäthylbenzylblei $C_{13}H_{22}Pb = C_6H_5\cdot CH_2\cdot Pb(C_2H_5)_3$. *B.* Durch Kochen von Triäthylbleibromid mit Benzylmagnesiumhalogenid in Äther (GRÜTTNER, GRÜTTNER, *B.* **51**, 1297). — Kp_{13}: 149—150,5° (geringe Zers.). D_4^{22}: 1,5374. $n_D^{21,4}$: 1,5843. Löslich in Alkohol und anderen organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser.

3. Verbindungen $C_8H_{12}Pb$.

1. ***[2.4-Dimethyl-phenyl]-plumban*** $C_8H_{12}Pb = (CH_3)_2C_6H_3\cdot PbH_3$.

Triphenyl-[2.4-dimethyl-phenyl]-plumban, Triphenyl-[2.4-dimethyl-phenyl]-blei $C_{26}H_{24}Pb = (CH_3)_2C_6H_3\cdot Pb(C_6H_5)_3$. *B.* Aus Triphenylbleibromid und [2.4-Dimethyl-phenyl]-magnesiumbromid in siedendem Äther (KRAUSE, SCHMITZ, *B.* **52**, 2154). — Krystalle (aus Benzol + Alkohol oder aus Alkohol). F: 111,5—112° (unkorr.). Bei 30,4° lösen 100 g Methanol 0,94 g, 100 g Alkohol 1,62 g, 100 g Benzol 150 g Triphenyl-[2.4-dimethyl-phenyl]-blei. — Gibt mit Silbernitrat in alkoh. Lösung einen gelben Niederschlag.

2. ***[2.5-Dimethyl-phenyl]-plumban*** $C_8H_{12}Pb = (CH_3)_2C_6H_3\cdot PbH_3$.

Triphenyl-[2.5-dimethyl-phenyl]-plumban, Triphenyl-[2.5-dimethyl-phenyl]-blei $C_{26}H_{24}Pb = (CH_3)_2C_6H_3\cdot Pb(C_6H_5)_3$. *B.* Aus Triphenylbleibromid und [2.5-Dimethyl-phenyl]-magnesiumbromid in siedendem Äther (KRAUSE, SCHMITZ, *B.* **52**, 2153). — Krystalle (aus Alkohol). F: 104,5° (unkorr.). Zersetzt sich bei 265°. Bei 30,4° lösen 100 g Methanol 0,83 g, 100 g Alkohol 1,88 g, 100 g Benzol 185 g, 100 g Chloroform 172 g Triphenyl-[2.5-dimethyl-phenyl]-blei. — Gibt mit Silbernitrat in konzentrierter alkoholischer Lösung einen gelben Niederschlag.

Tetrakis-[2.5-dimethyl-phenyl]-plumban, Tetrakis-[2.5-dimethyl-phenyl]-blei $C_{32}H_{36}Pb = [(CH_3)_2C_6H_3]_4Pb$. *B.* Durch Kochen von [2.5-Dimethyl-phenyl]-magnesiumbromid mit Tris-[2.5-dimethyl-phenyl]-bleibromid in Äther (KRAUSE, SCHMITZ, *B.* **52**, 2170). — Tafeln (aus Benzol). F: 255° (unkorr.). Zersetzt sich bei 270° (unkorr.). Ziemlich leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwer in Äther, fast unlöslich in Alkohol.

b) Verbindungen $C_nH_{2n-13}\cdot PbH_3$.

α-Naphthylplumban $C_{10}H_{10}Pb = C_{10}H_7\cdot PbH_3$.

Triäthyl-α-naphthyl-plumban, Blei-triäthyl-α-naphthyl, Triäthyl-α-naphthyl-blei $C_{16}H_{22}Pb = C_{10}H_7\cdot Pb(C_2H_5)_3$. *B.* Durch Kochen von Triäthylbleibromid mit α-Naphthylmagnesiumhalogenid in Äther (GRÜTTNER, GRÜTTNER, *B.* **51**, 1298). — Kp_{13}: ca. 176° (Zers.).

Triphenyl-α-naphthyl-plumban, Blei-triphenyl-α-naphthyl, Triphenyl-α-naphthyl-blei $C_{28}H_{22}Pb = C_{10}H_7\cdot Pb(C_6H_5)_3$. *B.* Aus Triphenylbleibromid und α-Naphthylmagnesiumbromid in siedendem Äther (KRAUSE, SCHMITZ, *B.* **52**, 2154). — Nadeln

(aus Alkohol). F: 101° (unkorr.). Bei 30,4° lösen 100 g Methanol 0,34 g, 100 g Alkohol 0,64 g, 100 g Benzol 105 g, 100 g Chloroform 89 g Triphenyl-α-naphthyl-blei. — Gibt mit Silbernitrat in alkoh. Lösung einen orangegelben Niederschlag.

Diäthyl-di-α-naphthyl-plumban, Blei-diäthyl-di-α-naphthyl, Diäthyl-di-α-naphthyl-blei $C_{24}H_{24}Pb = (C_{10}H_7)_2Pb(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Diäthylbleidichlorid und α-Naphthylmagnesiumbromid in siedendem Äther (KRAUSE, SCHMITZ, *B.* **52**, 2156). — Prismen (aus Alkohol). F: 116° (unkorr.). — Gibt mit Silbernitrat in alkoh. Lösung einen orangegelben Niederschlag.

Diphenyl-di-α-naphthyl-plumban, Blei-diphenyl-di-α-naphthyl, Diphenyl-di-α-naphthyl-blei $C_{32}H_{24}Pb = (C_{10}H_7)_2Pb(C_6H_5)_2$. *B.* Aus Diphenylbleidibromid und α-Naphthylmagnesiumbromid in siedendem Äther (KRAUSE, SCHMITZ, *B.* **52**, 2155). — Prismen (aus Alkohol). F: 197° (unkorr.). Zersetzt sich kurz oberhalb des Schmelzpunktes. Bei 30,4° lösen 100 g Methanol 0,012 g, 100 g Alkohol 0,041 g, 100 g Benzol 8,71 g, 100 g Chloroform 7,09 g Diphenyl-di-α-naphthyl-blei. — Gibt mit Silbernitrat in alkoh. Lösung keinen Niederschlag.

B. Derivate der Oxy-Verbindungen.

Triphenyl-[4-äthoxy-phenyl]-plumban, Triphenyl-[4-äthoxy-phenyl]-blei $C_{26}H_{24}OPb = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot Pb(C_6H_5)_3$. *B.* Aus Triphenylbleibromid und [4-Äthoxy-phenyl]-magnesiumbromid in siedendem Äther (KRAUSE, SCHMITZ, *B.* **52**, 2154). — Nadeln (aus Alkohol). F: 119—120° (unkorr.). Bei 20,4° lösen 100 g Chloroform 90,5 g, 100 g Benzol 99,6 g, 100 g Alkohol 0,80 g, 100 g Methanol 0,49 g. — Gibt mit Silbernitrat eine gelbe Fällung.

C. Derivate der C-Silicium-Verbindungen.

Triäthyl-[4-trimethylplumbyl-phenyl]-monosilan, 1-Triäthylsilyl-4-trimethylplumbyl-benzol $C_{15}H_{28}PbSi = (C_2H_5)_3Si\cdot C_6H_4\cdot Pb(CH_3)_3$. *B.* Aus [4-Triäthylsilyl-phenyl]-magnesiumbromid (S. 556) und Trimethylbleibromid in siedendem Äther (GRÜTTNER, KRAUSE, *B.* **50**, 1565). — Schwach riechendes Öl. Kp_{17}: 190—192° (unkorr.). $D_4^{23,8}$: 1,3997. $n_\alpha^{23,8}$: 1,5438; $n_D^{23,8}$: 1,5494; $n_\beta^{23,8}$: 1,5624; $n_\gamma^{23,8}$: 1,5742. Schwer löslich in gewöhnlichem Alkohol, leicht in absol. Alkohol, mischbar mit den meisten organischen Lösungsmitteln. — Beim Bromieren in Äther bei —75° erhält man Trimethylbleibromid und Triäthyl-[4-brom-phenyl]-monosilan.

3. Verbindungen, die vom Typus $R\cdot PbH_2\cdot OH$ ableitbar sind.

Triphenylbleihydroxyd $C_{18}H_{16}OPb = (C_6H_5)_3Pb\cdot OH$. *B.* Das Bromid entsteht durch Einw. von Brom auf Tetraphenylblei in Pyridin bei —50° (GRÜTTNER, *B.* **51**, 1300); in Äther bei —75° erhält man das Bromid in geringer Menge neben viel Diphenylbleidibromid (G., KRAUSE, *B.* **50**, 575 Anm. 2; G., *B.* **51**, 1299). Das Chlorid entsteht aus dem Anhydrid (s. u.) durch Behandeln mit Salzsäure (G., *B.* **51**, 1303). — Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine alkoh. Lösung des Chlorids entsteht Bis-triphenylplumbyl-sulfid (S. 547) (G.). — Salze. Chlorid $C_{18}H_{15}Pb\cdot Cl$. Nadeln (aus Alkohol). F: 206° (G.). Ist etwas leichter löslich als das Bromid. — Bromid $C_{18}H_{15}Pb\cdot Br$. Zum Niesen reizende Nadeln (aus Alkohol). F: 166° (unkorr.; geringe Zers.) (G., K.; G.). Verpufft bei raschem Erhitzen. Unlöslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in kaltem Methanol und Benzin, leicht in heißem Alkohol, Äther und Benzol, sehr leicht löslich in Pyridin. Beim Auflösen in alkoh. Alkalilauge und Verdünnen mit Wasser entsteht Bis-triphenylplumbyl-oxyd (G.). — Jodid $C_{18}H_{15}Pb\cdot I$. Prismen (aus Alkohol). F: 142° (unkorr.) (G.). Sehr beständig. Unlöslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in heißem Methanol, löslich in heißem Alkohol, leicht löslich in Äther und Benzol.

Anhydrid, Bis-triphenylplumbyl-oxyd $C_{36}H_{30}OPb_2 = [(C_6H_5)_3Pb]_2O$. *B.* Durch Behandeln von Triphenylbleibromid in Alkohol mit alkoholischer oder in Äther mit wäßr. Alkalilauge (GRÜTTNER, *B.* **51**, 1302). — Flocken. Unlöslich in wäßriger, löslich in alkoholischer Kalilauge.

Bis-triphenylplumbyl-sulfid $C_{36}H_{30}SPb_2 = [(C_6H_5)_3Pb]_2S$. *B.* Durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine alkoh. Lösung von Triphenylbleichlorid (GRÜTTNER, *B.* **51**, 1303). — Ist in frisch gefälltem Zustand löslich in organischen Lösungsmitteln. Leicht löslich in alkoholischem, unlöslich in wäßrigem Ammoniumsulfid.

Tris-[2.5-dimethyl-phenyl]-bleihydroxyd $C_{24}H_{28}OPb = [(CH_3)_2C_6H_3]_3Pb\cdot OH$. — Bromid $C_{24}H_{27}Pb\cdot Br$. *B.* Aus Tris-[2.5-dimethyl-phenyl]-blei (S. 543) und 0,5 Mol Brom in Pyridin bei —40° (KRAUSE, SCHMITZ, *B.* **52**, 2169). Blättchen (aus Alkohol). F: 177° (unkorr.). Leicht löslich in Benzol, Chloroform, Äther und heißem Alkohol, schwerer in kaltem Alkohol. — Liefert mit [2.5-Dimethyl-phenyl]-magnesiumbromid in Äther Tetrakis-[2.5-dimethyl-phenyl]-blei.

4. Verbindungen, die vom Typus $R\cdot PbH(OH)_2$ bezw. $R\cdot PbHO$ ableitbar sind.

a) Verbindungen $C_nH_{2n-1}\cdot PbH(OH)_2$ bezw. $C_nH_{2n-1}\cdot PbHO$.

Verbindung $C_6H_{14}O_2Pb = C_6H_{11}\cdot PbH(OH)_2$ bezw. Anhydroform $C_6H_{11}\cdot PbHO$.

Dicyclohexylbleioxyd $C_{12}H_{22}OPb = (C_6H_{11})_2PbO$. Nur in Form von Salzen des Typus $(C_6H_{11})_2PbAc_2$ bekannt. — Dichlorid $(C_6H_{11})_2PbCl_2$. *B.* Aus Tricyclohexylblei (S. 543) durch Einw. von Chlor in Tetrachlorkohlenstoff bei 0° oder durch Einw. von Chlorwasserstoff in Chloroform bei 5—10° (GRÜTTNER, *B.* **47**, 3261). Blaßgelbe Nadeln (aus Chloroform). Färbt sich von 150° an rotbraun, scheidet von 180° an Blei ab. Bei 21° lösen 100 g Chloroform 0,083 g, 100 g Tetrachlorkohlenstoff 0,004 g, 100 g Benzol 0,016 g, 100 g einer Mischung aus gleichen Raumteilen Alkohol und Pyridin 2,90 g Dicyclohexylbleidichlorid. Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Lösung in Pyridin entsteht Dicyclohexylbleisulfid (s. u.). — Dibromid $(C_6H_{11})_2PbBr_2$. *B.* Aus Tricyclohexylblei durch Einw. von Brom in Tetrachlorkohlenstoff oder von Bromwasserstoff in Benzol bei 10°: G. Blaßgelbe Nadeln. Färbt sich bei 100° orange, wird bis 160° wieder heller, dann allmählich wieder dunkler; scheidet bei 225° plötzlich Blei ab. Gibt mit Phenylmagnesiumbromid Dicyclohexyldiphenylblei. — Dijodid $(C_6H_{11})_2PbI_2$. *B.* Aus Tricyclohexylblei und Jod in Benzol bei 40° (G.). Orangefarbene Nadeln (aus Benzol). Zersetzt sich bei 100°. Schwer löslich in heißem Alkohol, leichter in heißem Benzol. Zersetzt sich bei kurzem Kochen mit Benzol.

Dicyclohexylbleisulfid $C_{12}H_{22}SPb = (C_6H_{11})_2PbS$. *B.* Durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Lösung von Dicyclohexylbleidichlorid oder -dibromid in Pyridin bei —10° (GRÜTTNER, *B.* **47**, 3263). — Gelbliche Blättchen (aus wäßr. Pyridin). Zersetzt sich etwas oberhalb 100°, ohne zu schmelzen. Sehr leicht löslich in Pyridin, schwer in Äther, kaum löslich in Alkohol.

b) Verbindungen $C_nH_{2n-7}\cdot PbH(OH)_2$ bezw. $C_nH_{2n-7}\cdot PbHO$.

1. **Verbindung** $C_6H_8O_2Pb = C_6H_5\cdot PbH(OH)_2$ bezw. Anhydroform $C_6H_5\cdot PbHO$.

Diphenylbleioxyd $C_{12}H_{10}OPb = (C_6H_5)_2PbO$ und Salze des Typus $(C_6H_5)_2PbAc_2$ *(S. 918)*. Die Salze bilden mit Pyridin Molekülverbindungen (s. bei Pyridin, Syst. No. 3051) (PFEIFFER, TRUSKIER, DISSELKAMP, *B.* **49**, 2445). — $(C_6H_5)_2PbBr_2 + 2NH_3$. *B.* Beim Überleiten von trocknem Ammoniak über Diphenylbleidibromid (PF., TR., D., *B.* **49**, 2449). Gibt beim Durchleiten von Luft Ammoniak quantitativ ab.

2. **Verbindung** $C_8H_{12}O_2Pb = (CH_3)_2C_6H_3\cdot PbH(OH)_2$ bezw. Anhydroform $(CH_3)_2C_6H_3\cdot PbHO$.

Bis-[2.5-dimethyl-phenyl]-bleioxyd $C_{16}H_{18}OPb = [(CH_3)_2C_6H_3]_2PbO$. — Dibromid $[(CH_3)_2C_6H_3]_2PbBr_2$. *B.* Aus Tris-[2.5-dimethyl-phenyl]-blei (S. 543) und 1 Mol Brom in Chloroform bei —10° (KRAUSE, SCHMITZ, *B.* **52**, 2169). Stäbchen (aus Chloroform). F: 120° (unkorr.; Zers.). Ziemlich leicht löslich in heißem Chloroform, schwer in Äther, sehr schwer in Alkohol.

XXIX. C-Bor-Verbindungen.

Phenylbordihydroxyd („Phenylborsäure") $C_6H_7O_2B = C_6H_5 \cdot B(OH)_2$ *(S. 920)*. *B.* Durch Einw. von Bortrichlorid auf Phenylmagnesiumbromid in Äther und Zersetzung des Reaktionsprodukts mit Wasser (STRECKER, *B.* **43**, 1134; vgl. a. W. SCHLENK in HOUBEN-WEYL, Die Methoden der organischen Chemie, 2. Aufl., Bd. IV [Leipzig 1924], S. 748). — Elektrische Leitfähigkeit einer wäßr. Lösung bei 25°: STR.

XXX. C-Aluminium-Verbindungen.

Triphenylaluminium, Aluminiumtriphenyl $C_{18}H_{15}Al = (C_6H_5)_3Al$. *B.* Durch Erhitzen von Quecksilberdiphenyl mit Aluminium auf 140° im Wasserstoff- oder Stickstoff-Strom (HILPERT, GRÜTTNER, *B.* **45**, 2829; **46**, 1676). — Krystalle. F: 196—200° (unkorr.) (H., G., *B.* **45**, 2830). Unlöslich in Petroläther, löslich in trocknen Kohlenwasserstoffen. Ist im Vakuum nicht destillierbar. — Zersetzt sich allmählich in trockner Luft. Beim Durchleiten eines trockenen Luftstroms durch die Lösung in absol. Äther erhält man unter anderem Diphenyl. Mit Wasser entstehen unter lebhafter Reaktion Tonerde, Benzol und Diphenyl. Einw. von Jod, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Alkohol: H., G., *B.* **45**, 2831. Bei der Einw. von Magnesium entsteht Magnesiumdiphenyl (H., G., *B.* **46**, 1677). Bildet mit Äther eine additionelle Verbindung (Nadeln, F: 112—113°), die die Zusammensetzung $(C_6H_5)_3Al + C_4H_{10}O$ (H., G., *B.* **45**, 2831 Anm.) oder $4(C_6H_5)_3Al + 3C_4H_{10}O$ (KRAUSE, WENDT, *B.* **56**, 467) besitzt.

XXXI. C-Magnesium-Verbindungen.

1. Verbindungen, die vom Typus R·MgH ableitbar sind.

Diphenylmagnesium, Magnesiumdiphenyl $C_{12}H_{10}Mg = C_6H_5 \cdot Mg \cdot C_6H_5$ *(S. 925). B.* Durch Einw. von Magnesium auf Diphenylzink oder Triphenylaluminium (HILPERT, GRÜTTNER, *B.* **46**, 1677).

2. Verbindungen R·Mg·OH, Hydroxymagnesium-Verbindungen.

Nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks [1. I. 1920] wiesen SCHLENK, SCHLENK jun. (*B.* **62**, 920) und SCHLENK jun. (*B.* **64**, 734) nach, daß in den Lösungen der Alkyl- und Arylmagnesiumhalogenide Gleichgewichte der folgenden Art vorliegen: $2R \cdot MgX \rightleftharpoons R_2Mg + MgX_2$.

Literatur über Organomagnesiumverbindungen s. Ergw. Bd. III/IV, S. 602 sowie F. RUNGE, Organomagnesiumverbindungen [Stuttgart 1932].

A. Hydroxymagnesium-Kohlenwasserstoffe.

1. Verbindungen $C_nH_{2n-1} \cdot Mg \cdot OH$.

Cyclohexylmagnesiumhydroxyd $C_6H_{12}OMg = C_6H_{11} \cdot Mg \cdot OH$ bezw. seine Salze $C_6H_{11} \cdot Mg \cdot Ac$ *(S. 926)*. Cyclohexylmagnesiumchlorid liefert mit Schwefel bezw. Selen Cyclohexanthiol bezw. Cyclohexanselenol (Ergw. Bd. VI, S. 7) (MAILHE, MURAT, *Bl.* [4] **7**, 288). Cyclohexylmagnesiumbromid gibt mit Zinntetrachlorid in Äther Tetracyclohexylzinn (GRÜTTNER, *B.* **47**, 3265). Gibt man zu Cyclohexylmagnesiumbromid in Äther allmählich Bleichlorid zu und kocht das Reaktionsprodukt, so erhält man Tricyclohexylblei (S. 543) (GR., *B.* **47**, 3260; vgl. KRAUSE, *B.* **54**, 2062). Bei der Umsetzung äquimolekularer Mengen Cyclohexylmagnesiumbromid und Benzophenonchlorid entsteht Tetraphenyl-äthylendichlorid, bei Anwendung von überschüssigem Cyclohexylmagnesiumbromid erhält man Tetraphenyl-äthylen (SCHMIDLIN, v. ESCHER, *B.* **45**, 894). Das Chlorid gibt mit Benzalaceton γ-Oxo-α-cyclohexyl-α-phenyl-butan (KOHLER, BURNLEY, *Am.* **43**, 415). Bei der Umsetzung des Chlorids mit Adipinsäurediäthylester erhält man neben α.ζ-Dioxy-α.α.ζ.ζ-tetracyclohexyl-hexan viel Cyclohexen, Äthylcyclohexyläther (?) und andere Produkte (BOUVET, *Bl.* [4] **17**, 215). Das Bromid gibt mit Dicyan in Äther unter Kühlung Hexahydrobenzoesäurenitril (GRIGNARD, BELLET, *C. r.* **155**, 45; G., B., COURTOT, *A. ch.* [9] **12**, 368), mit Chlorcyan sehr wenig Hexahydrobenzoesäurenitril und viel Chlorcyclohexan (G., B.; G., B., C., *A. ch.* [9] **4**, 54).

2. Verbindungen $C_nH_{2n-3}\cdot Mg\cdot OH$.

Cyclohexen-(1)-yl-(4)-magnesiumhydroxyd $C_6H_{10}OMg$ = $HC\lessdot{}^{CH\cdot CH_2}_{CH_2\cdot CH_2}>CH\cdot Mg\cdot OH$ bezw. seine Salze $C_6H_9\cdot Mg\cdot Ac$. *B.* Eine äther. Lösung von Cyclohexen-(1)-yl-(4)-magnesiumbromid entsteht aus 4-Brom-cyclohexen-(1) und Magnesium in Äther (SOBECKI, *B.* **43**, 1039). — Beim Versetzen der äther. Lösung des Bromids mit festem Kohlendioxyd erhält man Cyclohexen-(3)-carbonsäure-(1). Beim Erhitzen des Bromids mit Orthoameisensäureäthylester in Toluol und kurzen Kochen des Reaktionsprodukts mit verd. Schwefelsäure erhält man 1-Formyl-cyclohexen-(3).

3. Verbindungen $C_nH_{2n-5}\cdot Mg\cdot OH$.

Cyclopentadien-(1.3)-yl-(5)-magnesiumhydroxyd C_5H_6OMg = $\overset{CH:CH}{\underset{CH:CH}{|}}>CH\cdot Mg\cdot OH$ bezw. seine Salze $C_5H_5\cdot Mg\cdot Ac$. *B.* Das Bromid entsteht in krystallinischer Form bei Einw. von Äthylmagnesiumbromid auf frisch depolymerisiertes Cyclopentadien in Lösung bei 45—50° und Abkühlen des Reaktionsprodukts (GRIGNARD, COURTOT, *C. r.* **158**, 1764; C., *A. ch.* [9] **4**, 68). — Das Bromid liefert mit Brom in Äther 3.4.5-Tribrom-cyclopenten-(1), mit Jod in Toluol polymeres Jodcyclopentadien (Ergw. Bd. V, S. 60) und ein Öl, das bei der Destillation im Vakuum explodiert (G., C.; C.). Bei der Einw. von Kohlendioxyd auf das Bromid in Äther entsteht Dicyclopentadien-dicarbonsäure (Ergw. Bd. IX, S. 394) (G., C.; G., BELLET, C., *A. ch.* [9] **4**, 56; C., *A. ch.* [9] **4**, 75); das Dinitril dieser Säure entsteht bei der Einw. von Chlorcyan auf das Bromid (G., C.; G., B., C.; C.). Kondensation mit Aldehyden und Ketonen: G., C.; C., *A. ch.* [9] **4**, 86.

4. Verbindungen $C_nH_{2n-7}\cdot Mg\cdot OH$.

1. **Phenylmagnesiumhydroxyd** $C_6H_6OMg = C_6H_5\cdot Mg\cdot OH$ bezw. seine Salze $C_6H_5\cdot Mg\cdot Ac$ *(S. 929)*. Eine äther. Lösung von Phenylmagnesiumbromid luminesciert unter dem Einfluß von feuchter Luft intensiv grünlich, das Jodid luminesciert unter denselben Bedingungen wesentlich schwächer (HECZKO, *Ch. Z.* **35**, 199).

Einw. von Chlor auf Phenylmagnesiumbromid: DATTA, MITTER, *Am. Soc.* **41**, 291. Bei der Einw. von Chlor auf Phenylmagnesiumjodid entsteht Chlorbenzol in geringer Ausbeute (D., M.). Läßt man Brom auf Phenylmagnesiumbromid oder Phenylmagnesiumjodid einwirken, so erhält man Brombenzol in 30—40% Ausbeute und wenig Diphenyl (D., M.). Bei der Einw. von Jod auf Phenylmagnesiumbromid entsteht neben viel Jodbenzol (BODROUX, *C. r.* **135**, 1350) auch etwas Diphenyl (D., M., *Am. Soc.* **41**, 288). Bei der Einw. von Jod auf Phenylmagnesiumjodid entsteht als Hauptprodukt Diphenyl (D., M.). Bei der Zersetzung von Phenylmagnesiumbromid in äther. Lösung mit 70%iger Schwefelsäure entstehen Äthan(?), Wasserstoff, Benzol und Diphenyl (THORP, KAMM, *Am. Soc.* **36**, 1025). Phenylmagnesiumbromid gibt mit Schwefelchlorür viel Diphenyl und Diphenyldisulfid (STRECKER, *B.* **43**, 1134) und geringere Mengen Chlorbenzol, Thiophenol, Diphenylsulfid, Diphenyltrisulfid und Diphenyltetrasulfid (FERRARIO, *Bl.* [4] **7**, 522). Mit Schwefeldichlorid liefert Phenylmagnesiumbromid als Hauptprodukt Diphenylsulfid, daneben entstehen Diphenyl, Chlorbenzol, sehr wenig Diphenyldisulfid und höhere Sulfide (F.), mit Schwefeltetrachlorid entstehen größere Mengen Chlorbenzol, etwas weniger Diphenyl und Diphenylsulfid und nur Spuren von Diphenyldisulfid (F.). Bei der Reaktion von Schwefeldioxyd mit überschüssigem Phenylmagnesiumbromid erhielt ODDO (*G.* **41** I, 16) Diphenylsulfid und geringe Mengen Diphenyl und Diphenylsulfoxyd. Phenylmagnesiumbromid liefert mit Thionylchlorid Diphenylsulfoxyd (STRECKER, *B.* **43**, 1135; GRIGNARD, ZORN, *C. r.* **150**, 1179); ODDO erhielt dagegen hauptsächlich Diphenylsulfid und nur geringe Mengen Diphenylsulfoxyd. Phenylmagnesiumbromid liefert bei der Einw. von Selenchlorür (STRECKER, WILLING, *B.* **48**, 200) oder Selenbromür (PIERONI, BALDUZZI, *G.* **45** II, 109; vgl. a. KRAFFT, LYONS, *B.* **27**, 1763) Diphenylselenid und Diphenyldiselenid. Mit Selenylchlorid gibt Phenylmagnesiumbromid Diphenylselenid (STR., WILLING, *B.* **48**, 205). Mit Tellurdibromid gibt Phenylmagnesiumbromid vorwiegend Diphenyltellurid neben geringeren Mengen Tellur, Diphenylditellurid und Diphenyl

(LEDERER, *B.* **48**, 1347), mit Tellurtetrachlorid Triphenyltelluroniumhalogenid, Diphenyltelluriddihalogenid, Diphenyl und Diphenyltellurid (L., *C. r.* **151**, 611; *B.* **44**, 2289). Bei der Einw. von Phenylmagnesiumbromid auf Triphenyltelluroniumchlorid entstehen Diphenyltellurid und Diphenyl (L., *B.* **44**, 2291).

Bei allmählicher Zugabe einer äther. Lösung von Phosphorsäure-phenylester-dichlorid zu Phenylmagnesiumbromid erhält man Triphenylphosphinoxyd; gibt man jedoch Phenylmagnesiumbromid zur äther. Lösung von Phosphorsäure-phenylester-dichlorid zu, so entsteht neben Triphenylphosphinoxyd auch etwas Diphenylphosphinsäure (S. 426) (MICHAELIS, WEGNER, *B.* **48**, 316); in guter Ausbeute entsteht Diphenylphosphinsäure durch Reaktion von Phenylmagnesiumbromid mit Phosphorsäure-dichlorid-piperidid (Syst. No. 3038) (M., W.). Bei der Einw. von Phosphorsulfochlorid auf Phenylmagnesiumbromid entsteht Triphenylphosphinsulfid (STRECKER, GROSSMANN, *B.* **49**, 74). Durch Einw. von Bortrichlorid auf überschüssiges Phenylmagnesiumbromid und Zersetzung des Reaktionsprodukts mit Wasser erhält man Phenylborsäure (S. 548) (STR., *B.* **43**, 1134; vgl. dagegen W. SCHLENK in HOUBEN-WEYL, Die Methoden der organischen Chemie, 2. Aufl., Bd. IV [Leipzig 1924], S. 748). Über die von MARTIN (*B.* **45**, 2102) bei der Einw. von Siliciumtetrachlorid beobachteten Reaktionsprodukte vgl. KIPPING, ROBISON, *Soc.* **105**, 484 Anm. Beim Kochen von Phenylmagnesiumbromid mit 1,25 Mol Quecksilberbromid in Äther entsteht Phenylquecksilberbromid (HILPERT, GRÜTTNER, *B.* **46**, 1686); ist Phenylmagnesiumbromid im Überschuß, so bildet sich Diphenylquecksilber (H., G., *B.* **46**, 1679; PFEIFFER, TRUSKIER, *B.* **37**, 1127). Phenylmagnesiumbromid gibt mit 1 Mol Zinkchlorid-Ätherat Phenylzinkhalogenid (BLAISE, *Bl.* [4] **9**, XIV, XVI). Bei der Einw. von Bleichlorid auf stark gekühlte, sehr verdünnte ätherische Phenylmagnesiumbromid-Lösung entstehen Tetraphenylblei (PF., TR.; HOFMANN, WÖLFL, *B.* **40**, 2428; vgl. a. MÖLLER, PF., *B.* **49**, 2443 Anm.) und geringe Mengen ungesättigte organische Bleiverbindungen (KRAUSE, SCHMITZ, *B.* **52**, 2165). Bei der Umsetzung von Phenylmagnesiumbromid mit wasserfreiem Chromichlorid oder Chromylchlorid unter Kühlung entsteht Pentaphenylchrombromid (S. 591) (HEIN, *B.* **52**, 195; **54**, 1908; vgl. a. SAND, SINGER, *A.* **329**, 190); in der Wärme erhält man aus Phenylmagnesiumbromid und Chromichlorid nur Diphenyl (HEIN, *B.* **54**, 1908; vgl. BENNETT, TURNER, *Soc.* **105**, 1059; KONDYREW, FOMIN, Ж. **47**, 196; *C.* **1916** I, 832). Durch Einw. von Eisenchlorid auf Phenylmagnesiumbromid entsteht Diphenyl (ODDO, *G.* **44** II, 277). Beim Kochen von Phenylmagnesiumbromid mit Kupferchlorid oder von Phenylmagnesiumjodid mit Kupfersulfat in Äther entsteht ebenfalls Diphenyl (KRIZEWSKY, TURNER, *Soc.* **115**, 560).

Phenylmagnesiumhalogenide geben beim Erhitzen mit Alkylhalogeniden in wenig Äther das entsprechende Alkylbenzol neben Diphenyl und anderen Produkten; die Ausbeuten an Alkylbenzolen sind bei Anwendung von Jodiden am schlechtesten (SPÄTH, *M.* **34**, 1970, 1988). Phenylmagnesiumbromid liefert mit Acetylentetrabromid α.β-Dibrom-äthylen, Brombenzol und Diphenyl; reagiert analog mit anderen Polyhalogenderivaten des Äthans (SWARTS, *Bl.* [4] **25**, 145, 151). Läßt man eine Lösung von trocknem Nitrosobenzol in Äther zu einer äther. Lösung von 2,5 Mol Phenylmagnesiumbromid bei —15° zutropfen und zersetzt das Reaktionsprodukt mit Eis, so erhält man N.N-Diphenyl-hydroxylamin (S. 4) (WIELAND, ROSEEU, *B.* **45**, 496; W., OFFENBÄCHER, *B.* **47**, 2113; vgl. a. W., *B.* **39**, 1499). Bei der Einw. von Phenylmagnesiumjodid auf Triphenylchlormethan in Äther entstehen Triphenylmethyl und Diphenyl (SCHMIDLIN, *B.* **43**, 1141). Aus Tetraphenyl-äthylendichlorid und Phenylmagnesiumbromid oder -jodid erhält man Tetraphenyläthylen und Triphenyl-diphenylyläthylen (NORRIS, THOMAS, BROWN, *B.* **43**, 2955; vgl. a. SCHMIDLIN, v. ESCHER, *B.* **43**, 1159), aus α.β-Dichlor-α.α.β.β-tetrakis-[4-chlor-phenyl]-äthan und Phenylmagnesiumbromid nur Tetrakis-[4-chlor-phenyl]-äthylen (N., TH., BR.). — Die Reaktion von Phenylmagnesiumbromid mit Diäthylsulfit führt zu Diphenylsulfoxyd (STRECKER, *B.* **43**, 1136). 4-Methoxybenzylbromid gibt mit Phenylmagnesiumbromid 4-Methoxy-diphenylmethan, mit Phenylmagnesiumjodid dagegen als Hauptprodukt eine Verbindung $C_{22}H_{22}O_2$ (Ergw. Bd. VI, S. 204) (SP., *M.* **34**, 2007, 2008). Beim Erhitzen von Phenylmagnesiumbromid mit Methylbenzyläther auf 170—180° entstehen geringe Mengen Diphenylmethan (SP., *M.* **35**, 329).

Erhitzt man Phenylmagnesiumjodid mit Methylal auf 120—130°, so erhält man Methylbenzyläther (SPÄTH, *M.* **35**, 330); analog verläuft die Reaktion zwischen Phenylmagnesiumbromid und Acetal (TSCHITSCHIBABIN, JELGASIN, Ж. **46**, 809; *B.* **47**, 1849; SP.). Phenylmagnesiumbromid oder -jodid und Äthoxyacetal liefern beim Erhitzen auf 100—200° Phenylglykoldiäthyläther und Äthylstyryläther (SP., *M.* **35**, 332; **36**, 6). Phenylmagnesiumbromid gibt mit Diazomethan Benzaldehyd-phenylhydrazon (ZERNER, *M.* **34**, 1634). Bei der Einw. von Phenylmagnesiumbromid auf überschüssigen Acetaldehyd entsteht als Hauptprodukt Acetophenon (MARSHALL, *Soc.* **105**, 533; **107**, 522). — Bei der Umsetzung äquimolekularer Mengen Phenylmagnesiumbromid und Benzaldehyd in Äther entsteht Benzhydrol als Hauptprodukt (SABATIER, MURAT, *C. r.* **158**, 534; *A. ch.* [9] **4**, 278); destilliert man jedoch das Benzhydrol enthaltende Reaktionsprodukt, so erhält man hauptsächlich α.α.β.β-Tetraphenyläthan neben geringen Mengen Benzophenon, Diphenylmethan und sehr wenig Benzhydrol

(SA., MU., *C. r.* **157**, 1497; **158**, 535; *A. ch.* [9] **4**, 279). α.α.β.β-Tetraphenyl-äthan entsteht auch als Hauptprodukt bei der Einw. von Phenylmagnesiumbromid auf Benzaldehyd in Gegenwart von freiem Magnesium (MA., *Soc.* **107**, 511, 515). Gibt man eine Lösung von 1 Mol Phenylmagnesiumbromid allmählich zu 2 Mol Benzaldehyd in Äther, erwärmt nach mehrstündigem Aufbewahren bei Zimmertemperatur 12 Stunden auf dem Wasserbad und zersetzt das Reaktionsprodukt, so erhält man Benzylalkohol, Benzophenon und geringe Mengen α.α.β.β-Tetraphenyl-äthan (MA., *Soc.* **105**, 532). Phenylmagnesiumbromid reagiert mit Benzaldehyddiäthylacetal unter Bildung von Äthylbenzhydryläther und Triphenylmethan (TSCHITSCHIBABIN, JELGASIN, Ж. **46**, 41; *B.* **47**, 50). Behandelt man Benzaldazin mit 4 Mol Phenylmagnesiumbromid in Äther und zersetzt das Reaktionsprodukt durch stark verdünnte Salzsäure unter Kühlung, so erhält man Benzaldehyd-benzylhydrazon und Benzaldehyd-benzhydrylhydrazon (BUSCH, FLEISCHMANN, *B.* **43**, 743). Bei der Einw. von Phenylmagnesiumbromid auf Benzaldoxim-N-phenyläther (Ergw. Bd. XI/XII, S. 171) erhält man N-Phenyl-N-benzhydryl-hydroxylamin (S. 11) und N-Phenyl-benzophenonisoxim (Ergw. Bd. XI/XII, S. 175) (ANGELI, ALESSANDRI, AIAZZI-MANCINI, *R. A. L.* [5] **20** I, 549). — Bei längerem Kochen von β-Benzpinakolin mit einem großen Überschuß von Phenylmagnesiumjodid in Äther erhält man Pentaphenyläthylalkohol und eine Verbindung $C_{32}H_{24}O$ vom Schmelzpunkt 188° (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 306) (SCHMIDLIN, WOHL, *B.* **43**, 1147; vgl. a. GOMBERG, CONE, *B.* **39**, 1461). Phenylmagnesiumbromid gibt mit monomerem Glyoxal Isohydrobenzoin (Ergw. Bd. VI, S. 490) (WREN, STILL, *Soc.* **103**, 1772).

Phenylmagnesiumbromid liefert mit 0,5 Mol Ameisensäureäthylester als Hauptprodukt Benzhydrol; destilliert man das Benzhydrol enthaltende Reaktionsprodukt, so erhält man hauptsächlich α.α.β.β-Tetraphenyl-äthan neben Benzhydrol, Benzophenon und Diphenylmethan (SABATIER, MURAT, *C. r.* **157**, 1497; **158**, 535; *A. ch.* [9] **4**, 279). Mit 0,75 Mol Ameisensäureäthylester in siedendem Äther bilden sich Äthylbenzhydryläther und Dibenzhydryläther; mit 0,75 Mol Ameisensäureäthylester und 0,5 g-Atom Magnesium erhält man unter gleichen Bedingungen α.α.β.β-Tetraphenyl-äthan neben harzigen Produkten (STADNIKOW, Ж. **48**, 1871; *B.* **57**, 7). Das Reaktionsprodukt aus Phenylmagnesiumbromid und Benzhydrylacetat gibt bei der Zersetzung mit Wasser Dibenzhydryläther, einen bei 121—122° schmelzenden Kohlenwasserstoff $C_{21}H_{18}$ und andere Produkte (ST., Ж. **46**, 881; *B.* **47**, 2139; vgl. a. BOYD, HATT, *Soc.* **1927**, 901). Phenylmagnesiumbromid gibt mit Acetonitril in Äther Acetophenon (TRÖGER, BECK, *J. pr.* [2] **87**, 302), mit Jodacetonitril Jodbenzol (v. BRAUN, DEUTSCH, SCHMATLOCH, *B.* **45**, 1261). — Erhitzt man Phenylmagnesiumbromid mit 0,5 Mol Methylbenzoat in Äther, so erhält man außer Triphenylcarbinol Methyltriphenylmethyl-äther (ST., Ж. **47**, 2040; *B.* **57**, 5; vgl. dagegen BOYD, HATT, *Soc.* **1927**, 904); reagiert analog mit Äthylbenzoat (ST., Ж. **48**, 297; *B.* **57**, 7). Mit 0,5 Mol Benzylbenzoat liefert Phenylmagnesiumbromid Triphenylcarbinol und Benzylalkohol sowie geringe Mengen Diphenyl, Phenol, Benzyl-triphenylmethyl-äther und Benzoesäure (ST., Ж. **46**, 883; **47**, 2041; *B.* **47**, 2140; **57**, 6; BOYD, HATT, *Soc.* **1927**, 902, 909). Läßt man Phenylmagnesiumbromid mit Benzonitril in Äther reagieren und zersetzt das Reaktionsprodukt mit einem Gemisch von Eis und Ammoniumchlorid, so erhält man Benzophenonimid (MOUREU, MIGNONAC, *C. r.* **156**, 1803; *A. ch.* [9] **14**, 336). — Während Triphenylessigsäurechlorid mit Phenylmagnesiumbromid in Äther hauptsächlich Phenyl-triphenylmethyl-keton gibt, liefert es mit Phenylmagnesiumjodid in Äther bei Zimmertemperatur Kohlenoxyd und Triphenylmethyl, in der Siedehitze Kohlenoxyd, Triphenylmethan und Triphenylcarbinol (SCHMIDLIN, *B.* **43**, 1139, 1140); einmal wurde bei Zimmertemperatur neben Triphenylmethyl auch eine geringe Menge Phenyl-triphenylmethyl-keton erhalten (SCHM.). — Behandelt man Maleinsäure-dimethylester mit 4 Mol Phenylmagnesiumbromid in Äther, so erhält man 2.2.5.5-Tetraphenyl-dihydrofuran (PURDIE, ARUP, *Soc.* **97**, 1544). Bei der Einw. von Phenylmagnesiumbromid auf Maleinsäureanhydrid entsteht α.δ-Dioxo-α.β.δ-triphenyl-butan (P., A.).

Bei der Einw. von 1 Mol Phenylmagnesiumbromid auf 1 Mol Dicyan erhält man nach der Hydrolyse des Reaktionsprodukts Benzonitril (GRIGNARD, *C. r.* **152**, 390; GR., BELLET, COURTOT, *A. ch.* [9] **12**, 365). Fügt man zu einer äther. Lösung von Chlorcyan tropfenweise die äquimolekulare Menge Phenylmagnesiumbromid in Äther, so erhält man nach der Hydrolyse des Reaktionsprodukts als Hauptprodukt Benzonitril neben geringen Mengen Chlorbenzol und Diphenyl (GRIGNARD, *C. r.* **152**, 388; GR., BELLET, *C. r.* **158**, 459; GR., B., COURTOT, *A. ch.* [9] **4**, 43), bei weiterem Zusatz von Phenylmagnesiumbromid und folgender Hydrolyse mit verd. Salzsäure erhält man Benzophenon (GR., B.; GR., B., C., *A. ch.* [9] **12**, 379). Setzt man tropfenweise 1 Mol Phenylmagnesiumbromid zu einer äther. Lösung von 0,75 Mol Bromcyan zu, so erhält man nach der Zersetzung des Reaktionsprodukts mit Eis als Hauptprodukt Brombenzol, daneben geringe Mengen Benzophenon, Diphenyl und sehr wenig Benzonitril (GR., *C. r.* **152**, 389; GR., B., *C. r.* **158**, 458 Anm.; GR., B., C., *A. ch.* [9] **4**, 34); mit 0,7 Mol Jodcyan liefert Phenylmagnesiumbromid ausschließlich Jodbenzol neben Diphenyl (GR., *C. r.* **152**, 389; GR., B., *C. r.* **158**, 458; GR., B., C., *A. ch.* [9] **4**, 32). Phenylmagnesiumbromid

setzt sich mit Thiokohlensäure-O-methylester-chlorid in Äther unter Bildung von Thiobenzoesäure-O-methylester um (DELÉPINE, *C. r.* **153**, 280; *Bl.* [4] **9**, 904). — Läßt man Phenylmagnesiumjodid auf Phthalaldehydsäure in üblicher Weise einwirken, so entsteht 3-Phenyl-phthalid (MERMOD, SIMONIS, *B.* **41**, 982); bei der Einw. von 10 Mol Phenylmagnesiumbromid auf Phthalaldehydsäure in Anisol bei 160° erhält man 2-[α-Oxy-benzyl]-triphenylcarbinol (SIMONIS, REMMERT, *B.* **48**, 206; vgl. GUYOT, CATEL, *Bl.* [3] **35**, 1124); analog verläuft die Reaktion mit Isophthalaldehydsäure (S., R.); bei der Reaktion mit Terephthalaldehydsäure entstehen neben 4-[α-Oxy-benzyl]-triphenylcarbinol noch drei Verbindungen, die bei 132°, 166° und 220° schmelzen (S., R.). — Setzt man Phenylmagnesiumbromid mit Äthansulfonsäureäthylester um, so erhält man Äthylphenylsulfon (STRECKER, *B.* **43**, 1136) und geringe Mengen Äthylbenzol (FERNS, LAPWORTH, *Soc.* **101**, 284); die Reaktion mit p-Toluolsulfonsäureäthylester ergibt als Hauptprodukt Äthylbenzol (F., L., *Soc.* **101**, 283). Phenylmagnesiumbromid reagiert mit N-Äthyl-carbamidsäure-azid in Äther unter Bildung von N-Äthyl-benzamid (OLIVERI-MANDALÀ, *G.* **44** I, 669); reagiert analog mit Carbanilsäureazid (O.-M.). Phenylmagnesiumbromid liefert mit Diphenylnitrosamin in Äther bei —15° Triphenylhydrazin (WIELAND, ROSEEU, *B.* **48**, 1121). — Bei der Umsetzung von Phenylmagnesiumbromid mit „Dijodzinndiessigester" (Ergw. Bd. III/IV, S. 589) entsteht Zinntetraphenyl (EMMERT, ELLER, *B.* **44**, 2331). Läßt man überschüssiges Phenylmagnesiumbromid auf Äthylquecksilberchlorid oder Benzylquecksilberchlorid unter Vermeidung von Temperatur-Erhöhung einwirken, so erhält man Äthyl-phenyl-quecksilber bezw. Phenylbenzyl-quecksilber (HILPERT, GRÜTTNER, *B.* **48**, 910, 912; vgl. indessen JONES, WERNER, *Am. Soc.* **40**, 1268).

Bei der Einw. von 3-Phenyl-phthalid auf überschüssiges Phenylmagnesiumbromid erhält man 2-[α-Oxy-benzyl]-triphenylcarbinol, bei der Einw. von Phenylmagnesiumbromid auf überschüssiges 3-Phenyl-phthalid 1-Oxy-1.3-diphenyl-phthalan (GUYOT, CATEL, *C. r.* **140**, 1348; *Bl.* [3] **35**, 1124); analog reagiert 3-p-Tolyl-phthalid (G., VALLETTE, *A. ch.* [8] **23**, 369, 378). Beim Erhitzen von Phenylmagnesiumbromid mit Phthalophenon in Äther + Benzol auf dem Wasserbad entsteht ω.ω.ω'.ω'-Tetraphenyl-o-xylylenglykol (SCHLENK, BRAUNS, *B.* **46**, 727). 1 Mol Chinolinsäure-methylester-(2) und 6 Mol Phenylmagnesiumbromid geben in Äther + Anisol beim Erhitzen die Verbindung nebenstehender Formel (Syst. No. 4233) (SIMONIS, COHN, *B.* **47**, 1244). Bei der Umsetzung von Phenylmagnesiumbromid mit ²/₃ Mol Cyanurchlorid (Syst. No. 3799) erhält man je nach den Bedingungen Dichlor-phenyltriazin oder Chlor-diphenyl-triazin (OSTROGOVICH, *Ch. Z.* **36**, 738).

[Formel: Pyridinring (N) mit $C(OH)\cdot C_6H_5$ und $C(C_6H_5)_2$, verbunden über >O]

[4-Chlor-phenyl]-magnesiumhydroxyd $C_6H_5OClMg = C_6H_4Cl\cdot Mg\cdot OH$ *(S. 937)*. Das Bromid luminesciert bei der Oxydation durch Luft intensiv grünlichblau (SPÄTH, *M.* **36**, 4). — Das Bromid gibt mit 1,2 Mol Siliciumtetrachlorid [4-Chlor-phenyl]-siliciumtrichlorid (S. 536) (GRÜTTNER, KRAUSE, *B.* **50**, 1563).

[4-Brom-phenyl]-magnesiumhydroxyd $C_6H_5OBrMg = C_6H_4Br\cdot Mg\cdot OH$ *(S. 938)*. Das Bromid gibt mit 1,1 Mol Siliciumtetrachlorid in äther. Lösung [4-Brom-phenyl]-siliciumtrichlorid und Bis-[4-brom-phenyl]-siliciumdichlorid (GRÜTTNER, KRAUSE, *B.* **50**, 1562), mit 0,9 Mol Phenylsiliciumtrichlorid Phenyl-[4-brom-phenyl]-siliciumdichlorid (GR., CAUER, *B.* **51**, 1290).

2. Verbindungen $C_7H_8OMg = C_7H_7\cdot Mg\cdot OH$.

1. ***o-Tolylmagnesiumhydroxyd*** $C_7H_8OMg = CH_3\cdot C_6H_4\cdot Mg\cdot OH$ *(S. 938)*. Bei der Einw. von Jod auf o-Tolylmagnesiumbromid in Äther entsteht 2-Jod-toluol in guter Ausbeute (DATTA, MITTER, *Am. Soc.* **41**, 290). Bei der Einw. von o-Tolylmagnesiumbromid auf überschüssigen Ameisensäureäthylester in Äther bei —50° entsteht o-Toluylaldehyd (GATTERMANN, *A.* **393**, 218; vgl. a. G., MAFFEZZOLI, *B.* **36**, 4152). o-Toluylaldehyd entsteht auch durch Reaktion von o-Tolylmagnesiumbromid mit N-Phenyl-formiminoäthyläther *(Hptw. Bd. XII, S. 235)* in siedendem Äther (G.; vgl. a. MONIER-WILLIAMS, *Soc.* **89**, 275).

2. ***m-Tolylmagnesiumhydroxyd*** $C_7H_8OMg = CH_3\cdot C_6H_4\cdot Mg\cdot OH$ *(S. 938)*. Bei der Einw. von Jod auf m-Tolylmagnesiumbromid in Äther entsteht 3-Jod-toluol (DATTA, MITTER, *Am. Soc.* **41**, 290).

3. ***p-Tolylmagnesiumhydroxyd*** $C_7H_8OMg = CH_3\cdot C_6H_4\cdot Mg\cdot OH$ *(S. 938)*. Beim Einleiten von Chlor in eine äther. Lösung von p-Tolylmagnesiumbromid entsteht 4-Chlortoluol in geringer Ausbeute (DATTA, MITTER, *Am. Soc.* **41**, 292). Zur Bildung von 4-Jodtoluol bei der Einw. von Jod auf p-Tolylmagnesiumbromid in Äther vgl. D., M., *Am. Soc.* **41**, 290. p-Tolylmagnesiumbromid liefert mit Bleichlorid ungesättigte Bleiverbindungen und geringe Mengen Tetra-p-tolyl-blei (KRAUSE, SCHMITZ, *B.* **52**, 2166). p-Tolylmagnesiumjodid gibt mit Chromichlorid in siedendem Äther 4.4'-Dimethyl-diphenyl (BENNETT, TURNER,

Soc. **105**, 1061). p-Tolylmagnesiumbromid gibt mit 4-Nitroso-toluol in Äther bei —5° bis —10° N.N-Di-p-tolyl-hydroxylamin (S. 8) (WIELAND, ROSEEU, *B.* **48**, 1118).

4. ***Benzylmagnesiumhydroxyd*** $C_7H_8OMg = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot Mg \cdot OH$ *(S. 939)*. Benzylmagnesiumbromid gibt mit Thionylchlorid als Hauptprodukt Dibenzylsulfoxyd, daneben Dibenzylsulfid (STRECKER, *B.* **43**, 1135), mit Diäthylsulfit entsteht ebenfalls Dibenzylsulfoxyd (STR.). Bei der Reaktion von Benzylmagnesiumchlorid mit Selenchlorür entsteht außer Dibenzyldiselenid Dibenzylseleniddichlorid (Ergw. Bd. VI, S. 232) (STR., WILLING, *B.* **48**, 201). Dibenzylseleniddichlorid entsteht auch durch Einw. von Selentetrachlorid und Selenylchlorid auf Benzylmagnesiumchlorid (STR., W.). Bei der Einw. von Phosphorsulfochlorid auf Benzylmagnesiumchlorid in Äther bilden sich Tribenzylphosphinsulfid und Dibenzylthiophosphinsäure (S. 426) (STR., GROSSMANN, *B.* **49**, 74). Durch Umsetzung von 1 Mol Benzylmagnesiumchlorid in Äther mit 1,1 Mol Quecksilberchlorid erhält man Benzylquecksilberchlorid (HILPERT, GRÜTTNER, *B.* **48**, 913), bei Anwendung von überschüssigem Benzylmagnesiumchlorid entstehen Dibenzylquecksilber (WOLFF, *B.* **46**, 64; JONES, WERNER, *Am. Soc.* **40**, 1266) und Benzylquecksilberchlorid (J., W.; vgl. POPE, GIBSON, *Soc.* **101**, 735). Durch Einw. von Chromichlorid (BENNETT, TURNER, *Soc.* **105**, 1061) und Eisenchlorid (ODDO, *G.* **44 II**, 277) auf Benzylmagnesiumbromid in Äther entsteht Dibenzyl.

Benzylmagnesiumchlorid liefert mit Chlordimethyläther in Äther Methyl-β-phenäthyläther (MADINAVEITIA, *Bl.* [4] **25**, 604)[1]). Beim Erhitzen von Benzylmagnesiumchlorid mit Methylal auf 150° im Rohr entsteht anscheinend Methyl-β-phenäthyl-äther in geringer Menge, beim Erwärmen in Äther entstehen nur Toluol und Dibenzyl (TSCHITSCHIBABIN, JELGASIN, Ж. **46**, 807; *B.* **47**, 1847). Mit Acetal gibt Benzylmagnesiumchlorid den Äthyläther des Methylbenzylcarbinols (TSCH., J.). Bei der Einw. von Benzylmagnesiumchlorid auf Diazomethan entsteht in geringer Menge eine bei 124° schmelzende Verbindung $C_8H_{10}N_2$, die ammoniakalische Silberlösung reduziert (ZERNER, *M.* **34**, 1616, 1629). Benzylmagnesiumchlorid gibt mit Citronellal hauptsächlich ϑ-Oxy-β.β.ζ-trimethyl-α.ι-diphenyl-nonan, daneben entsteht auch ϑ-Oxy-β.ζ-dimethyl-ι-phenyl-β (oder α)-nonylen (RUPE, *A.* **402**, 161, 182). Einw. von α-Chlormethylen-d-campher: RUPE, ISELIN, *B.* **49**, 38. Bei langsamem Zutropfen von Benzaldehyd zu einer siedenden ätherischen Lösung von Benzylmagnesiumchlorid entsteht Phenylbenzylcarbinol in fast quantitativer Ausbeute, bei Zutropfen einer äther. Benzylmagnesiumchlorid-Lösung zu Benzaldehyd in Äther unter Kühlung entsteht dagegen als Hauptprodukt bei 111,5° schmelzendes 1.3-Diphenyl-isochroman (Syst. No. 2374) und weniger Phenylbenzylcarbinol (SCHMIDLIN, GARCIA-BANÚS, *B.* **45**, 3199); gelegentlich wurde statt des 1.3-Diphenyl-isochromans 1.3-Diphenyl-isochromen erhalten (SCHM., G.-B.). Durch Einw. von 4 Mol Benzylmagnesiumchlorid auf 1 Mol Benzaldazin in Äther entstehen Benzaldehyd-[α.β-diphenyl-äthylhydrazon] und N.N'-Dibenzyl-hydrazin (BUSCH, FLEISCHMANN, *B.* **43**, 746); bei der analogen Reaktion mit Anisaldazin entstehen zwei Verbindungen $C_{23}H_{24}O_2N_2$ (?; vielleicht stereoisomere Anisaldehyd-[β-phenyl-α-{4-methoxyphenyl}-äthylhydrazone], von denen die eine bei 84° unter Zersetzung schmilzt und die andere sich bei 99° zersetzt; aus beiden wird durch Mineralsäuren Anisaldehyd abgespalten (B., FL.). Durch Einw. von Phenylquecksilberbromid auf überschüssiges Benzylmagnesiumbromid entsteht Quecksilberdibenzyl (HILPERT, GRÜTTNER, *B.* **48**, 907).

3. **[2.5-Dimethyl-phenyl]-magnesiumhydroxyd** $C_8H_{10}OMg$, s. nebenstehende Formel *(S. 940)*. [2.5-Dimethyl-phenyl]-magnesiumbromid liefert mit 0,5 Mol Bleichlorid in Äther beim Kochen des Reaktionsgemisches Tris-[2.5-dimethyl-phenyl]-blei (S. 543) (KRAUSE, SCHMITZ, *B.* **52**, 2167).

CH_3 / ·Mg·OH / CH_3

5. Verbindungen $C_nH_{2n-11} \cdot Mg \cdot OH$.

1. **Phenylacetylenylmagnesiumhydroxyd** $C_8H_6OMg = C_6H_5 \cdot C \vdots C \cdot Mg \cdot OH$ *(vgl. Hptw. Bd. V, S. 512)*. Phenylacetylenylmagnesiumbromid gibt bei der Oxydation mit Sauerstoff (MOUREU, *A. ch.* [8] **7**, 545) oder mit Nitrobenzol in äther. Lösung (JOZITSCH, Ж. **35**, 555; J., ORELKIN, Ж. **42**, 728) Diphenyldiacetylen. Bei der Einw. von Brom auf Phenylacetylenylmagnesiumbromid entsteht Phenylbromacetylen (J., Ж. **35**, 1275). Phenylacetylenylmagnesiumjodid liefert bei Einw. von Amylnitrit Phenyljodacetylen (J., KOSCHELEW, Ж. **42**, 1491). Durch Reaktion von Phenylacetylenylmagnesiumbromid mit Acetaldehyd in Äther erhält man γ-Oxy-α-phenyl-α-butin (M., *Bl.* [3] **33**, 154), mit Chloral

[1]) Das von BAYER & Co. (D. R. P. 154658) bei dieser Reaktion erhaltene Produkt, das von ihnen als Methyl-o-tolubenzyl-äther angesehen wurde, dürfte wahrscheinlich ebenfalls Methyl-β-phenäthyl-äther sein; ein strenger Konstitutionsbeweis liegt nicht vor (Beilstein-Redaktion; Priv.-Mitt. d. I. G. Farbenindustrie).

δ.δ.δ-Trichlor-γ-oxy-α-phenyl-α-butin (J., Ж. **34**, 241). Äquimolekulare Mengen Phenylacetylenylmagnesiumbromid und Äthylformiat geben in Äther bei —15° hauptsächlich Phenylpropiolaldehyd; bei der Umsetzung von 2 Mol Phenylacetylenylmagnesiumbromid mit 1 Mol Äthylformiat bei Zimmertemperatur entsteht Bis-phenylacetylenyl-carbinol (J., Ж. **35**, 1273). Mit Kohlensäurediäthylester gibt Phenylacetylenylmagnesiumbromid Phenylpropiolsäureäthylester und Tris-phenylacetylenyl-carbinol (J., SESLAWIN, Ж. **42**, 1491). Phenylacetylenylmagnesiumbromid gibt mit Dicyan Phenylpropiolsäurenitril (GRIGNARD, COURTOT, *Bl.* [4] **17**, 230; GR., BELLET, COURTOT, *A. ch.* [9] **4**, 55); mit Chlorcyan entstehen neben Phenylpropiolsäurenitril sehr geringe Mengen Phenylchloracetylen (GR., C.; GR., B., C.), mit Bromcyan bei 0° erhält man Phenylbromacetylen und sehr wenig Phenylpropiolsäurenitril (GR., C.; GR., B., C., *A. ch.* [9] **4**, 39).

2. **Indenyl-(3)-magnesiumhydroxyd** $C_9H_8OMg = \begin{array}{l} C_6H_4\text{—}CH\cdot Mg\cdot OH \\ CH\text{==}CH \end{array}$. *B.* Indenyl-(3)-magnesiumbromid entsteht durch Einw. von Äthylmagnesiumbromid auf Inden in Toluol bei 100° (GRIGNARD, COURTOT, *C. r.* **152**, 272; COURTOT, *A. ch.* [9] **4**, 76). — Das Bromid gibt bei der Oxydation 3-Oxy-inden (GR., C.; C.). Gibt man tropfenweise Brom zu Indenyl-(3)-magnesiumbromid zu, so erhält man 1.2.3-Tribrom-hydrinden (GR., C., *C. r.* **154**, 362; GR., BELLET, C., *A. ch.* [9] **4**, 38; C., *A. ch.* [9] **4**, 80). Mit Jod reagiert Indenyl-(3)-magnesiumbromid unter Bildung von Diindenyl-(3.3′) (GR., C.; C.). Indenyl-(3)-magnesiumbromid gibt mit Polyoxymethylen in siedendem Äther beim Schütteln 3-Oxymethyl-inden (GR., C., *C. r.* **160**, 501; C., *A. ch.* [9] **4**, 95), mit Aceton in der Kälte 3-[α-Oxy-isopropyl]-inden (C., *A. ch.* [9] **4**, 110); analog verlaufen die Reaktionen mit anderen Aldehyden und Ketonen (GR., C.; C.). Beim Einleiten von Kohlendioxyd in eine Lösung von Indenyl-(3)-magnesiumbromid in Toluol bei 100° entsteht Inden-carbonsäure-(1 oder 3) (GR., C., *C. r.* **152**, 272; C., *A. ch.* [9] **4**, 83). Indenyl-(3)-magnesiumbromid gibt mit Chlorcyan ausschließlich Inden-carbonsäure-(1 oder 3)-nitril, mit Bromcyan in Äther bei 0° 3-Brom-inden (GR., C., *C. r.* **154**, 363; GR., B., C., *A. ch.* [9] **4**, 37; C.). — Bromid. Farblose Körner. Fast unlöslich in Äther, sehr schwer löslich in kalten aromatischen Kohlenwasserstoffen (GR., C., *C. r.* **152**, 272; C., *A. ch.* [9] **4**, 77).

6. Verbindungen $C_nH_{2n-13}\cdot Mg\cdot OH$.

Verbindungen $C_{10}H_8OMg = C_{10}H_7\cdot Mg\cdot OH$.

1. ***α-Naphthylmagnesiumhydroxyd*** $C_{10}H_8OMg = C_{10}H_7\cdot Mg\cdot OH$ *(S. 941)*. Über die von MARTIN (*B.* **45**, 2101) bei der Einw. von Siliciumtetrachlorid auf α-Naphthylmagnesiumbromid erhaltenen Produkte vgl. KIPPING, ROBISON, *Soc.* **105**, 484 Anm. α-Naphthylmagnesiumbromid gibt mit Quecksilberbromid α-Naphthylquecksilberbromid (HILPERT, GRÜTTNER, *B.* **46**, 1686). α-Naphthylmagnesiumbromid gibt bei der Einw. von Chromichlorid in siedendem Äther α.α-Dinaphthyl (BENNETT, TURNER, *Soc.* **105**, 1061). α-Naphthylmagnesiumbromid reagiert mit Benzolsulfonsäure-l-menthylester unter Bildung von benzolsulfonsaurem Magnesium und p-Menthen (FERNS, LAPWORTH, *Soc.* **101**, 285).

2. ***β-Naphthylmagnesiumhydroxyd*** $C_{10}H_8OMg = C_{10}H_7\cdot Mg\cdot OH$. *B.* β-Naphthylmagnesiumjodid entsteht durch Einw. von Magnesium auf 2-Jod-naphthalin in Äther auf dem Wasserbad (SCHMIDLIN, HUBER, *B.* **43**, 2830); analog entsteht β-Naphthylmagnesiumbromid (TSCHITSCHIBABIN, *B.* **44**, 449). — Bei der Einw. von Ameisensäureäthylester auf β-Naphthylmagnesiumjodid (SCHM., H.) oder auf β-Naphthylmagnesiumbromid (TSCH.) entsteht Di-β-naphthyl-carbinol; bei Verwendung des Jodids entsteht als Nebenprodukt β.β-Dinaphthofluoren (Ergw. Bd. V, S. 364) (SCHM., H.).

7. Verbindungen $C_nH_{2n-15}\cdot Mg\cdot OH$.

p-Diphenylylmagnesiumhydroxyd $C_{12}H_{10}OMg = C_6H_5\cdot C_6H_4\cdot Mg\cdot OH$ *(S. 942)*. *B.* Bildung von p-Diphenylylmagnesiumjodid: SCHLENK, *A.* **368**, 301; von p-Diphenylylmagnesiumbromid: SCHMIDLIN, *B.* **45**, 3172. — p-Diphenylylmagnesiumbromid wird durch Luft zu 4-Oxy-diphenyl oxydiert; bei der Oxydation tritt eine intensive bläuliche Luminescenz auf (SCHM.). Einw. von α-Chlormethylen-d-campher auf p-Diphenylylmagnesiumjodid: RUPE, ISELIN, *B.* **49**, 45.

8. Verbindungen $C_nH_{2n-17}\cdot Mg\cdot OH$.

Fluorenyl-(9)-magnesiumhydroxyd $C_{13}H_{10}OMg$, s. nebenstehende Formel. *B.* Fluorenyl-(9)-magnesiumbromid erhält man durch Einw. von Äthylmagnesiumbromid auf Fluoren in Xylol bei 135—140° (GRIGNARD, COURTOT, *C. r.* **152**, 1493; C., *A. ch.* [9] **4**, 84; vgl. a. MAITLAND, TUCKER, *Soc.* **1929**, 2561). — Bei der Einw. von Kohlendioxyd auf Fluorenyl-(9)-magnesiumbromid in Toluol bei 100° entsteht Fluoren-carbonsäure-(9) (GR., C.; C.). Fluorenyl-(9)-magnesiumbromid liefert mit Acetaldehyd in Äther bei 0° Methyl-fluorenyl-(9)-carbinol, mit Salicylaldehyd in Toluol bei 80—90° [2-Oxy-phenyl]-fluorenyl-(9)-carbinol, mit Aceton in Xylol bei 70° Dimethyl-fluorenyl-(9)-carbinol (C., *A. ch.* [9] **4**, 159, 160, 162). — Bromid. Farblose Körner (C.).

CH·Mg·OH

9. Verbindungen $C_nH_{2n-23}\cdot Mg\cdot OH$.

Triphenylmethylmagnesiumhydroxyd $C_{19}H_{16}OMg = C_{19}H_{15}\cdot Mg\cdot OH$ *(S. 942)*. Stabile Form des Triphenylmethylmagnesiumchlorids, β-Triphenylmethylmagnesiumchlorid, gewöhnliches Triphenylmethylmagnesiumchlorid *(S. 943)*. Gibt mit Benzochinon-(1.4) in Benzol Hydrochinon-bis-triphenylmethyläther (SCHMIDLIN, WOHL, THOMMEN, *B.* **43**, 1301). Verhalten gegen andere Chinone: SCHM., W., T. Triphenylmethylmagnesiumchlorid liefert mit Ameisensäureäthylester in siedendem Benzol eine Verbindung $C_{20}H_{16}O$ [F: 223,5° (korr.) unter Kohlenoxyd-Abspaltung] und ein amorphes Produkt, das sich in konz. Schwefelsäure mit blaugrüner Farbe löst (SCHM., *B.* **43**, 1143; vgl. DANILOW, Ж. **51**, 108 Anm. 3; *C.* **1923** III, 760; D., VENUS-DANILOWA, *B.* **59**, 378).

B. Hydroxymagnesiumderivate der Amine.

[3-Amino-phenyl]-magnesiumhydroxyd $C_6H_7ONMg = H_2N\cdot C_6H_4\cdot Mg\cdot OH$ *(S. 945)*. *B.* Zur Bildung von [3-Amino-phenyl]-magnesiumbromid vgl. PIERONI, BALDUZZI, *G.* **45** II, 110. — [3-Amino-phenyl]-magnesiumbromid gibt mit Selenbromür in siedendem Xylol 3.3′-Diamino-diphenylselenid.

C. Hydroxymagnesiumderivate der C-Silicium-Verbindungen.

[4-Triäthylsilyl-phenyl]-magnesiumhydroxyd $C_{12}H_{20}OMgSi = (C_2H_5)_3Si\cdot C_6H_4\cdot Mg\cdot OH$. *B.* [4-Triäthylsilyl-phenyl]-magnesiumbromid entsteht durch Einw. von Magnesium auf Triäthyl-[4-brom-phenyl]-monosilan in siedendem Äther (GRÜTTNER, KRAUSE, *B.* **50**, 1564). — Beim Behandeln von [4-Triäthylsilyl-phenyl]-magnesiumbromid mit Wasser entsteht Triäthylphenylmonosilan (G., K.). Das Bromid gibt mit Jod in äther. Lösung Triäthyl-[4-jod-phenyl]-monosilan (G., K.). Liefert mit Siliciumtetrachlorid in Äther [4-Triäthylsilyl-phenyl]-siliciumtrichlorid (S. 537) (G., CAUER, *B.* **51**, 1288). Beim Kochen mit Trimethylbleibromid in äther. Lösung entsteht 1-Triäthylsilyl-4-trimethylplumbyl-benzol (S. 546); analog entsteht mit Triäthylzinnbromid 1-Triäthylsilyl-4-triäthylstannyl-benzol (S. 540) (G., K.).

XXXII. C-Calcium-Verbindungen.

[4-Oxy-phenyl]-calciumhydroxyd $C_6H_6O_2Ca = HO\cdot C_6H_4\cdot Ca\cdot OH$(?). Vgl. darüber SPENCER, PRICE, *Soc.* **97**, 389.

XXXIII. C-Zink-Verbindungen.

Zinkdiphenyl, Diphenylzink $C_{12}H_{10}Zn = (C_6H_5)_2Zn$. *B.* Bei vorsichtigem Erhitzen von Quecksilberdiphenyl mit Zink im Wasserstoff-Strom (HILPERT, GRÜTTNER, *B.* **46**, 1680). — Nadeln (aus Benzol). F: 105—106° (unkorr.). Kp: 280—285° (unkorr.; geringe Zers.). Leicht löslich in Benzol und absol. Äther, schwer in Petroläther. — Zersetzt sich bei der Einw. von trockner Luft unter Bildung von Zinkoxyd und Diphenyl. Bei der Einw. von Wasser entstehen sofort Zinkhydroxyd und Benzol. Entfärbt Jod-Lösung in Benzol. Liefert mit Chloroform Triphenylmethan. Bei der Einw. von Magnesium entsteht Magnesiumdiphenyl (H., GR., *B.* **46**, 1677).

Phenylzinkhydroxyd $C_6H_6OZn = C_6H_5 \cdot Zn \cdot OH$. *B.* Phenylzinkhalogenide entstehen bei der Einw. von Zinkchlorid-Ätherat ($ZnCl_2 + 2C_4H_{10}O$) auf 1 Mol Phenylmagnesiumbromid in Äther (BLAISE, *Bl.* [4] **9**, XIV, XVI). — Umsetzungen mit halogenhaltigen organischen Verbindungen: B.

p-Tolylzinkhydroxyd $C_7H_8OZn = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot Zn \cdot OH$. *B.* p-Tolylzinkbromid entsteht aus p-Tolylmagnesiumbromid durch Einw. von 1 Mol Zinkchlorid-Ätherat in Äther (BLAISE, PICARD, *C. r.* **152**, 269; *A. ch.* [8] **25**, 268). — Das Bromid gibt mit Äthoxyacetylchlorid in Toluol Äthoxymethyl-p-tolyl-keton.

XXXIV. C-Cadmium-Verbindungen.

Cadmiumdiphenyl, Diphenylcadmium $C_{12}H_{10}Cd = (C_6H_5)_2Cd$. *B.* Bei kurzem Kochen von Quecksilberdiphenyl mit Cadmium im Wasserstoff-Strom (HILPERT, GRÜTTNER, *B.* **46**, 1683). — Wurde nicht rein erhalten.

XXXV. C-Quecksilber-Verbindungen.

1. Verbindungen, die vom Typus R·HgH ableitbar sind.

A. Derivate der Kohlenwasserstoffe.

1. Verbindungen, die vom Typus $C_nH_{2n-1}\cdot HgH$ ableitbar sind.

Quecksilberdicyclohexyl, Dicyclohexylquecksilber $C_{12}H_{22}Hg = (C_6H_{11})_2Hg$. *B.* Aus 6 Mol Cyclohexylmagnesiumbromid und 1 Mol Quecksilber in siedendem absolutem Äther (GRÜTTNER, *B.* **47**, 1655). — Krystallkörner (aus verd. Alkohol). F: 78—79°; die Schmelze scheidet nach wenigen Sekunden Quecksilber aus. Sehr leicht löslich in kaltem Äther und Benzol, löslich in absol. Alkohol. — Zersetzt sich beim Aufbewahren, auch im Vakuum und im Dunkeln, und zerfließt zu einem schwarzen Öl. Reduziert Gold- und Silbersalze in saurer Lösung; ammoniakalische Silberlösung und FEHLINGsche Lösung werden nur unvollständig reduziert. Gibt mit Quecksilbersalzen die entsprechenden Salze des Cyclohexylquecksilberhydroxyds.

2. Verbindungen, die vom Typus $C_nH_{2n-7}\cdot HgH$ ableitbar sind.

Äthyl-phenyl-quecksilber $C_8H_{10}Hg = C_6H_5\cdot Hg\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Phenylmagnesiumbromid und Äthylquecksilberchlorid in absol. Äther (HILPERT, GRÜTTNER, *B.* **48**, 912). — Farbloses Öl. — Zersetzt sich beim Aufbewahren unter Bildung von Diäthylquecksilber und Diphenylquecksilber.

Quecksilberdiphenyl, Diphenylquecksilber $C_{12}H_{10}Hg = (C_6H_5)_2Hg$ *(S. 946)*. *B.* Zur Bildung durch Einw. von gelbem Quecksilberoxyd auf Phenylhydrazin in Äther (E. FISCHER, EHRHARD, *A.* **199**, 332) vgl. noch PUXEDDU, *G.* **46** I, 74. Durch Einw. von Quecksilberchlorid auf Phenylarsenoxyd in verd. Natronlauge auf dem Wasserbad (Höchster Farbw., D. R. P. 272289; *C.* **1914** I, 1469; *Frdl.* **11**, 1121). — *Darst.* Man erhitzt 900 g 3%iges Natriumamalgam mit 180 g Brombenzol, 200 cm³ Toluol oder Xylol und 10 cm³ Äthylacetat 12 Stunden auf 130°, extrahiert das vom Quecksilber durch Abgießen möglichst befreite Reaktionsprodukt mit Benzol, dampft den Benzolextrakt unter vermindertem Druck ein und wäscht den Rückstand mit eiskaltem Alkohol aus; Ausbeute 32—37% der berechneten Menge (Organic Syntheses Coll. Vol. 1 [New York 1932], S. 223). — F: 121,8° (CAMBI, *R.A.L.* [5] **21** I, 776), 121—122° (H. F.). Thermische Analyse der Systeme mit Triphenylstibin (Eutektikum bei ca. 41° und ca. 20% Diphenylquecksilber), Triphenylwismut (Eutektikum bei ca. 64,5° und 34% Diphenylquecksilber) und Tetraphenylzinn (Eutektikum bei ca. 118° und 98% Diphenylquecksilber): C. Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Alkohol: LEY, v. ENGELHARDT, *Ph. Ch.* **74**, 33; in Chloroform: PURVIS, MCCLELAND, *Soc.* **101**, 1519. Fluorescenz in Alkohol: L., v. E. — Diphenylquecksilber liefert beim Erhitzen im Wasserstoffstrom mit Zink Diphenylzink, mit Cadmium Diphenylcadmium (HILPERT, GRÜTTNER, *B.* **46**, 1680, 1682), mit Aluminium Triphenylaluminium (H., G., *B.* **45**, 2829), mit Wismut Triphenylwismut (H., G., *B.* **46**, 1685). Zur Umsetzung mit Quecksilberchlorid (DREHER, OTTO, *A.* **154**, 113) vgl. noch STEINKOPF, *A.* **413**, 329. Diphenylquecksilber gibt beim Erhitzen mit Eisessig auf 220—230° Benzol und Diphenyl (JONES, WERNER, *Am. Soc.* **40**, 1268).

1.5 - Bis - phenylmercuri - pentan, Pentamethylen - bis - quecksilberphenyl $C_{17}H_{20}Hg_2 = C_6H_5 \cdot Hg \cdot [CH_2]_5 \cdot Hg \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Phenylmagnesiumbromid und Pentamethylen-bis-quecksilberbromid in absol. Äther (HILPERT, GRÜTTNER, *B.* **47**, 184).— Widerlich riechendes Öl. Fast unlöslich in Wasser und kaltem Alkohol, schwer löslich in siedendem Alkohol. — Spaltet beim Erhitzen auf 180° im Vakuum Quecksilber ab. Gibt mit Jod in Benzol bei 35° Pentamethylen-bis-quecksilberjodid, bei längerem Kochen Jodbenzol, 1.5-Dijodpentan und Quecksilberjodid.

Quecksilber - di - o - tolyl, Di - o - tolyl - quecksilber $C_{14}H_{14}Hg = (CH_3 \cdot C_6H_4)_2Hg$ *(S. 947)*. Existiert in einer stabilen Form vom Schmelzpunkt 102° und einer instabilen Form vom Schmelzpunkt 89° (R. MÜLLER, *Ph. Ch.* **86**, 227). Krystallisationsgeschwindigkeit der beiden Formen: M.

Äthyl-benzyl-quecksilber $C_9H_{12}Hg = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot Hg \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Äthylmagnesiumbromid und Benzylquecksilberchlorid in absol. Äther (HILPERT, GRÜTTNER, *B.* **48**, 912). — Farbloses Öl. — Zersetzt sich beim Aufbewahren unter Bildung von Diäthylquecksilber und Dibenzylquecksilber.

Phenyl-benzyl-quecksilber $C_{13}H_{12}Hg = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot Hg \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Phenylmagnesiumbromid und Benzylquecksilberchlorid in absol. Äther (HILPERT, GRÜTTNER, *B.* **48**, 910; vgl. indessen JONES, WERNER, *Am. Soc.* **40**, 1268). — Fast farbloses Öl. Schwer löslich in Wasser und kaltem Alkohol, leicht in Äther, Petroläther und Benzol-Kohlenwasserstoffen. Mischbar mit Diphenylquecksilber und Dibenzylquecksilber. Zersetzt sich bei gewöhnlicher Temperatur langsam unter Bildung von Diphenylquecksilber und Dibenzylquecksilber, bei 80° ziemlich rasch unter Bildung von Dibenzyl, Diphenylquecksilber und Quecksilber. Gibt in der Kälte mit neutraler oder schwach saurer Silbernitrat-Lösung einen Niederschlag, der beim Kochen metallisches Silber abscheidet.

o-Tolyl-benzyl-quecksilber $C_{14}H_{14}Hg = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot Hg \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus o-Tolylmagnesiumbromid und Benzylquecksilberbromid in Äther (HILPERT, GRÜTTNER, *B.* **48**, 912). — Fast farbloses Öl. Löst bei gewöhnlicher Temperatur erhebliche Mengen Dibenzylquecksilber. — Zersetzt sich beim Aufbewahren langsam unter Bildung von Di-o-tolyl-quecksilber und Dibenzylquecksilber. Gibt bei mehrstündigem Erhitzen auf 80° Di-o-tolyl-quecksilber, Dibenzyl und Quecksilber. Liefert mit Jod Benzylquecksilberjodid.

Quecksilberdibenzyl, Dibenzylquecksilber $C_{14}H_{14}Hg = (C_6H_5 \cdot CH_2)_2Hg$. *B.* Durch Einw. von überschüssigem Benzylmagnesiumchlorid auf Quecksilberchlorid in Äther (WOLFF, *B.* **46**, 65; JONES, WERNER, *Am. Soc.* **40**, 1266), neben erheblichen Mengen Benzylquecksilberchlorid (J., WE.)[1]. Bei der Einw. von überschüssigem Benzylmagnesiumbromid auf Phenylquecksilberbromid (HILPERT, GRÜTTNER, *B.* **48**, 907). Bei der Umsetzung von 1 Mol Benzylmagnesiumchlorid mit 1 Mol Benzylquecksilberchlorid (J., WE.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 111°; leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Eisessig und Benzol, schwer in Ligroin und Petroläther (WO.). — Zerfällt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in Dibenzyl und Quecksilber (WO.). Liefert mit Quecksilbersalzen die entsprechenden Salze des Benzylquecksilberhydroxyds (WO.). Gibt beim Erhitzen mit Eisessig auf 170° Dibenzyl, Toluol, Benzylacetat und Quecksilber (WO.; J., WE.); bei der Einw. von konz. Salzsäure erhält man Toluol und Quecksilberchlorid neben harzigen Produkten (J., WE., *Am. Soc.* **40**, 1263).

3. Verbindungen, die vom Typus $C_nH_{2n-13} \cdot HgH$ ableitbar sind.

Quecksilber-di-α-naphthyl, Di-α-naphthyl-quecksilber $C_{20}H_{14}Hg = (C_{10}H_7)_2Hg$ *(S. 949)*. Liefert mit Quecksilberchlorid beim Erhitzen mit Alkohol im Rohr (OTTO, *J. pr.* [2] **1**, 185) oder beim Kochen mit Aceton (STEINKOPF, *A.* **413**, 330) α-Naphthylquecksilberchlorid.

Quecksilber-di-β-naphthyl, Di-β-naphthyl-quecksilber $C_{20}H_{14}Hg = (C_{10}H_7)_2Hg$ *(S. 949)*. *B.* und *Darst.* Durch Einw. von Kupferpulver auf die Additionsverbindung aus β-Naphthalindiazoniumchlorid und Quecksilberchlorid in Aceton (Organic Syntheses **12** [New York 1932], S. 46). — F: 241,5—243,5°.

---

[1]) Eine von POPE, GIBSON (*Soc.* **101**, 735) auf diesem Wege erhaltene und als Dibenzylquecksilber angesehene Verbindung vom Schmelzpunkt 104° ist nach JONES, WERNER Benzylquecksilberchlorid gewesen.

B. Derivate der Oxy-Verbindungen.

Bis-[5-nitro-2-oxy-phenyl]-quecksilber, 2.2'-Quecksilber-bis-[4-nitro-phenol] $C_{12}H_8O_6N_2Hg$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Natriumsalz entsteht aus dem Natriumsalz des 4-Nitro-2-hydroxymercuri-phenols durch Einw. von 1 Mol Natriumsulfid in wäßr. Lösung und Erwärmen des Reaktionsgemisches (das das Natriumsalz des Bis-[(5-nitro-2-oxy-phenyl)-quecksilber]-sulfids [S. 565] enthält) (FOURNEAU, VILA, *J. Pharm. Chim.* [7] **6**, 436, 438; *C.* **1913** I, 20). — Hellgelbe Nadeln (aus Aceton). Wird beim Trocknen trübe. Leicht löslich in siedendem Alkohol, ziemlich leicht in heißem Aceton.

OH OH / ·Hg· / NO_2 NO_2

Bis-[3-nitro-4-oxy-phenyl]-quecksilber, 4.4'-Quecksilber-bis-[2-nitro-phenol] $C_{12}H_8O_6N_2Hg$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Einw. von Quecksilberchlorid auf 3-Nitro-4-oxy-phenylarsenoxyd in heißer verdünnter Natronlauge (Höchster Farbw., D. R. P. 272289; *C.* **1914** I, 1469; *Frdl.* **11**, 1121). — Gelbe Nadeln (aus Aceton oder aus Pyridin + Alkohol). Schmilzt nicht bis 270°. Leicht löslich in Natronlauge.

O_2N NO_2 / HO·⟨⟩·Hg·⟨⟩·OH

C. Derivate der Carbonsäuren.

Bis-[2-carboxy-phenyl]-quecksilber, 2.2'-Quecksilber-di-benzoesäure $C_{14}H_{10}O_4Hg = Hg(C_6H_4\cdot CO_2H)_2$ *(S. 950)*. Zeigt nur sehr geringe Giftwirkung (MÜLLER, SCHOELLER, SCHRAUTH, *Bio. Z.* **33**, 387, 399). — Das Natriumsalz gibt mit Ammoniumsulfid bei gewöhnlicher Temperatur erst nach sehr langer Zeit Quecksilbersulfid (M., SCH., SCH., *Bio. Z.* **33**, 401).

Bis-[5-nitro-2-carboxy-phenyl]-quecksilber, 2.2'-Quecksilber-bis-[4-nitro-benzoesäure] $C_{14}H_8O_8N_2Hg$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus dem Quecksilbersalz der 4-Nitro-benzoesäure durch Erhitzen auf 225° und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Zinnchlorür oder Ferrohydroxyd und Natronlauge in der Wärme (Vereinigte Chem. Werke, D. R. P. 251332; *C.* **1912** II, 1413; *Frdl.* **11**, 1112). — Dunkelgelbes Pulver. Verpufft beim Erhitzen unter Feuererscheinung und Auftreten von Nitrobenzol-Geruch (V. Ch. W.). Unlöslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln; unlöslich in Mineralsäuren, löslich in Alkalien und Ammoniak mit gelber Farbe (V. Ch. W.). — Giftwirkung und Verhalten im Organismus: BLUMENTHAL, OPPENHEIM, *Bio. Z.* **39**, 50. Spirillocide Wirkung: BL., *Medizin. Klinik* **7** [1911], 1506; vgl. LAUNOY, LEVADITI, *C. r.* **153**, 1521. — Das Natriumsalz gibt mit Schwermetallsalzen farbige Niederschläge (V. Ch. W.). — $Na_2C_{14}H_6O_8N_2Hg$ (bei 100°). Gelbes flockiges Pulver (V. Ch. W.). Verpufft beim Erhitzen unter Feuererscheinung und Auftreten von Anilin-Geruch.

CO_2H CO_2H / ·Hg· / NO_2 NO_2

x.x'-Quecksilber-bis-[2-nitro-benzoesäure] $C_{14}H_8O_8N_2Hg = Hg[C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2H]_2$. *B.* Aus dem Quecksilbersalz der 2-Nitro-benzoesäure durch Erhitzen auf 200—225° und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Zinnchlorür und Natronlauge (Vereinigte Chem. Werke, D. R. P. 251332; *C.* **1912** II, 1413; *Frdl.* **11**, 1113). — Gleicht der vorangehenden Verbindung.

x.x'-Quecksilber-bis-[3-nitro-benzoesäure] $C_{14}H_8O_8N_2Hg = Hg[C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2H]_2$. *B.* Aus dem Quecksilbersalz der 3-Nitro-benzoesäure durch Erhitzen auf 200° und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Zinnchlorür und Natronlauge oder mit Aluminiumspänen in schwach alkal. Lösung in der Kälte (Vereinigte Chem. Werke, D. R. P. 251332; *C.* **1912** II, 1413; *Frdl.* **11**, 1113). — Gelbes Pulver. Unlöslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln. Leicht löslich in Alkalien und Ammoniak. Löst sich spurenweise in heißer Salzsäure. — $Na_2C_{14}H_6O_8N_2Hg$. Gelbes, undeutlich krystallinisches Pulver. Verpufft beim Erhitzen unter Feuererscheinung.

3.3' (oder 5.5')-Quecksilber-bis-[2-oxy-benzoesäure], 3.3' (oder 5.5')-Quecksilber-disalicylsäure $C_{14}H_{10}O_6Hg = Hg[C_6H_3(OH)\cdot CO_2H]_2$. *B.* Durch Reduktion von 3(oder 5)-Hydroxymercuri-salicylsäure (S. 570) mit formaldehydsulfoxylsaurem Natrium (Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 255030; *C.* **1913** I, 353; *Frdl.* **11**, 1116). — Pulver. Unlöslich in Wasser. Löslich in Alkalien und Alkalicarbonaten. Zersetzt sich beim Erhitzen.

2.2'-Quecksilber-bis-[4-oxy-benzoesäure] $C_{14}H_{10}O_6Hg$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2.2'-Quecksilber-bis-[4-amino-benzoesäure] durch Diazotieren und Verkochen der Diazoverbindung mit Wasser (BLUMENTHAL, OPPENHEIM, *Bio. Z.* **39**, 52). — Bräunlicher Niederschlag. — Giftwirkung und Verhalten im Organismus: B., O., *Bio. Z.* **39**, 51, 57. — $Na_2C_{14}H_8O_6Hg$.

CO_2H CO_2H / ·Hg· / OH OH

D. Derivate der Sulfonsäuren.

1.1′ - Quecksilber - bis - [naphthol - (2) - disulfonsäure-(3.6)] $C_{20}H_{14}O_{14}S_4Hg$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.6) durch Mercurierung mit Quecksilberchlorid in sodaalkalischer Lösung und Reduktion des Reaktionsprodukts mit formaldehydsulfoxylsaurem Natrium (Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 255030; *C.* **1913** I, 353; *Frdl.* **11,** 1118). — Das Natriumsalz bildet ein weißes Pulver und ist leicht löslich in Wasser mit neutraler Reaktion.

3.3′- Quecksilber-bis-[5-sulfo-salicylsäure] $C_{14}H_{10}O_{12}S_2Hg$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus dem Natriumsalz der 3-Hydroxymercuri-5-sulfo-salicylsäure durch Reduktion mit formaldehydsulfoxylsaurem Natrium (Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 255030; *C.* **1913** I, 353; *Frdl.* **11,** 1117). — Pulver. Sehr leicht löslich in Wasser, mit Natriumsulfat aussalzbar. — Natriumsalz. Pulver. Leicht löslich in Wasser mit neutraler Reaktion.

E. Derivate der Amine.

Bis - [5-brom - 2 - dimethylamino - phenyl] - quecksilber, 2.2′-Quecksilber-bis-[4-brom-dimethylanilin] $C_{16}H_{18}N_2Br_2Hg$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5-Brom-2-dimethylamino-phenylquecksilberacetat (S. 576) durch mehrstündige Einw. von Kaliumjodid oder (in schlechter Ausbeute) von Ammoniumbromid in siedendem Alkohol (WHITMORE, *Am. Soc.* **41,** 1850). — Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 123°. Leicht löslich in Benzol, Äther, Schwefelkohlenstoff und Aceton.

Bis - [4 - amino - phenyl] - quecksilber, 4.4′- Quecksilber - di - anilin $C_{12}H_{12}N_2Hg = Hg(C_6H_4\cdot NH_2)_2$ *(S. 950). B.* Durch Einw. von Quecksilberoxyd auf in Natronlauge gelöstes 4-Amino-phenylarsenoxyd (Höchster Farbw., D. R. P. 272289; *C.* **1914** I, 1469; *Frdl.* **11,** 1121).

Bis-[6-amino-3-methyl-phenyl]-quecksilber, 2.2′-Quecksilber-bis-[4-methylanilin] $C_{14}H_{16}N_2Hg = [CH_3\cdot C_6H_3(NH_2)]_2Hg$ *(S. 952).* Liefert mit [2.4-Dinitro-phenyl]-pyridiniumchlorid in Pyridin + Methanol in der Wärme eine Verbindung $C_{19}H_{19}N_2ClHg$ (braunes Pulver, F: 133°, löslich in Chloroform) (REITZENSTEIN, STAMM, *J. pr.* [2] **81,** 159).

Bis-[5-amino-2-oxy-phenyl]-quecksilber, 2.2′-Quecksilber-bis-[4-amino-phenol] $C_{12}H_{12}O_2N_2Hg$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 2.2′-Quecksilber-bis-[4-nitro-phenol] mit $Na_2S_2O_4$ in alkal. Lösung (FOURNEAU, VILA, *J. Pharm. Chim.* [7] **6,** 439, 440; *C.* **1913** I, 20). — Nadeln. Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in siedendem Alkohol. Leicht löslich in verd. Natronlauge. — Oxydiert sich in alkal. Lösung an der Luft außerordentlich rasch unter Abscheidung eines schwarzen quecksilberhaltigen Niederschlags. Bei der Einw. von Formaldehyd und $Na_2S_2O_4$ wird sofort Quecksilber abgeschieden. — Ist stark giftig. — Salzsaures Salz. Nadeln. Löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol.

Bis-[5-acetamino-2-oxy-phenyl]-quecksilber (?), 2.2′-Quecksilber-bis - [4 - acetamino - phenol](?) $C_{16}H_{16}O_4N_2Hg = [CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(OH)]_2Hg$(?). *B.* Aus der vorangehenden Verbindung und überschüssigem Essigsäureanhydrid in der Kälte (FOURNEAU, VILA, *J. Pharm. Chim.* [7] **6,** 441; *C.* **1913** I, 20). — Nadeln. Ziemlich leicht löslich in siedendem Alkohol. Löslich in Alkalien. — Ist in alkal. Lösung ziemlich luftbeständig. — Ist schwächer giftig als die vorangehende Verbindung.

Bis-[5-amino-2-carboxy-phenyl]-quecksilber, 2.2′-Quecksilber-bis-[4-amino-benzoesäure] $C_{14}H_{12}O_4N_2Hg$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus dem Quecksilbersalz der 4-Nitro-benzoesäure durch Erhitzen auf 225° und Behandeln des Reaktionsprodukts mit überschüssigem Ferrosulfat und Natronlauge in der Hitze (Vereinigte Chem. Werke, D. R. P. 249725; *C.* **1912** II, 777; *Frdl.* **11,** 1110; vgl. BLUMENTHAL, *Bio. Z.* **32,** 60). — Farblos bis gelblichgrau. Sehr schwer löslich oder unlöslich in fast allen Lösungsmitteln; leicht löslich in Alkalien und in heißen Mineralsäuren (V. Ch. W.). — Giftwirkung und Verhalten im Organismus:

BL., *Bio. Z.* **32**, 62; BL., OPPENHEIM, *Bio. Z.* **36**, 295, 299; **39**, 50. Spirillocide Wirkung: BL., *Medizin. Klinik* 7 [1911], 1506; vgl. LAUNOY, LEVADITI, *C. r.* **153**, 1521. — Läßt sich in verd. Lösungen mit Hilfe des grünen, beim Kochen mit Wasser braun werdenden Kupfersalzes nachweisen (V. Ch. W.). Zum Nachweis im Harn versetzt man ca. 10 cm^3 Harn mit einigen Tropfen Salzsäure und 2 Tropfen 1%iger Natriumnitrit-Lösung und fügt eine frisch bereitete Lösung von α-Naphthol in Natronlauge zu; bei Anwesenheit von 2.2'-Quecksilber-bis-[4-amino-benzoesäure] bildet sich ein purpurroter, in überschüssiger Natronlauge mit himbeerroter Farbe löslicher Niederschlag; mit α-Naphthylamin entsteht ein blauvioletter Niederschlag (BL., *Bio. Z.* **32**, 61). — Hydrochlorid. Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich beim Erhitzen auf höhere Temperaturen; löslich in heißem Wasser, unlöslich in Alkohol, Benzol und Äther (V. Ch. W.). — $Na_2C_{14}H_{10}O_4N_2Hg$. Gelbliches Krystallpulver. Zersetzt sich beim Erhitzen auf höhere Temperaturen unter Bildung von Anilin und Quecksilber (V. Ch. W.). Sehr leicht löslich in Wasser mit gelber Farbe. — Kupfersalz s. o. — $HgC_{14}H_{10}O_4N_2Hg$. Fast farblos (BL., O., *Bio. Z.* **36**, 295).

x.x'-Quecksilber-bis-[2-amino-benzoesäure] $C_{14}H_{12}O_4N_2Hg = [H_2N \cdot C_6H_3(CO_2H)]_2Hg$. *B.* Aus dem Quecksilbersalz der 2-Nitro-benzoesäure durch Erhitzen auf 200—225° und Behandeln des Reaktionsprodukts mit überschüssigem Ferrocarbonat und 15%iger Natronlauge bei 100° (Vereinigte Chem. Werke, D. R. P. 249725; *C.* **1912** II, 777; *Frdl.* **11**, 1111). — Gelbliches Pulver. Zersetzt sich beim Erhitzen unter Bildung von Anilin und Quecksilber.

x.x'-Quecksilber-bis-[3-amino-benzoesäure] $C_{14}H_{12}O_4N_2Hg = [H_2N \cdot C_6H_3(CO_2H)]_2Hg$. *B.* Aus dem Quecksilbersalz der 3-Nitro-benzoesäure durch Erhitzen auf ca. 200° und Behandeln des Reaktionsprodukts mit überschüssigem amalgamiertem Aluminium und 15%iger Natronlauge bei 40—50° (Vereinigte Chem. Werke, D. R. P. 249725; *C.* **1912** II, 777; *Frdl.* **11**, 1111). — Krystallinisches Pulver. Zersetzt sich beim Erhitzen unter Bildung von Anilin und Quecksilber.

F. Derivate der Arsonsäuren.

Bis-[5-arsono-2-oxy-3-methyl-phenyl]-quecksilber, 3.3'-Quecksilber-bis-[2-oxy-toluol-arsonsäure-(5)] $C_{14}H_{16}O_8As_2Hg$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 3-Hydroxymercuri-2-oxy-toluol-arsonsäure-(5) mit formaldehydsulfoxylsaurem Natrium (Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 255030; *C.* **1913** I, 353; *Frdl.* **11**, 1118). — Das Natriumsalz löst sich in Wasser mit neutraler Reaktion.

$[H_3C\ OH\ /\ C_6H_2\ /\ AsO_3H_2]_2Hg$

x.x'-Quecksilber-bis-[salicylsäure-arsonsäure-(5)] $C_{14}H_{12}O_{12}As_2Hg = [H_2O_3As \cdot C_6H_2(OH)(CO_2H)]_2Hg$. *B.* Durch Reduktion von x-Hydroxymercuri-salicylsäure-arsonsäure-(5) mit formaldehydsulfoxylsaurem Natrium (Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 255030; *C.* **1913** I, 353; *Frdl.* **11**, 1117). — Pulver. — Natriumsalz. Pulver. Leicht löslich in Wasser mit neutraler Reaktion, schwer in Alkohol.

2. Verbindungen R·Hg·OH, Hydroxymercuri-Verbindungen.

A. Hydroxymercuri-Kohlenwasserstoffe.

1. Verbindungen $C_nH_{2n-1} \cdot Hg \cdot OH$.

Hydroxymercuri-cyclohexan, Cyclohexylquecksilberhydroxyd $C_6H_{12}OHg = C_6H_{11} \cdot Hg \cdot OH$ *(S. 952)*. — Chlorid $C_6H_{11} \cdot HgCl$. *B.* Aus Cyclohexylmagnesiumchlorid und Quecksilberchlorid in siedendem Äther (GRÜTTNER, *B.* **47**, 1654). Aus Dicyclohexylquecksilber und Quecksilberchlorid (G., *B.* **47**, 1656). Blättchen (aus Benzol oder Alkohol). F: 163—164° (unkorr.). Gleicht in der Löslichkeit dem Bromid. — Bromid $C_6H_{11} \cdot HgBr$. *B.* Analog dem Chlorid (G., *B.* **47**, 1653, 1656). Blättchen (aus Benzol).

F: 153° (unkorr.). Unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in kaltem Petroläther, sehr leicht in Pyridin, Anilin und Dimethylanilin. Bei 29° lösen 10 g Benzol 0,33 g, 10 g absol. Alkohol 0,04 g. Lichtempfindlich. Wird beim Reiben stark elektrisch. — Jodid $C_6H_{11}\cdot HgI$ *B.* Aus dem Chlorid oder dem Bromid und Kaliumjodid in Alkohol + Benzol (G., *B.* **47**, 1654). F: 143° (unkorr.); zersetzt sich bei 159° unter Gasentwicklung und Abscheidung von Quecksilberjodid. Lichtempfindlich. — Sulfid $(C_6H_{11}\cdot Hg)_2S$. *B.* Aus dem Bromid und Schwefelwasserstoff in Pyridin + Äther bei —10° (G., *B.* **47**, 1654). Farbloser Niederschlag. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Ziemlich leicht löslich in Pyridin und in Schwefelammoniumlösung, unlöslich in anderen Lösungsmitteln. Ist im Vakuum im Dunkeln über Phosphorpentoxyd mehrere Tage haltbar; zersetzt sich in feuchtem Zustand rasch. — Cyanid $C_6H_{11}\cdot Hg\cdot CN$. *B.* Durch Eindampfen einer Lösung von Dicyclohexylquecksilber und Quecksilbercyanid in Alkohol + Äther auf dem Wasserbad (G., *B.* **47**, 1656). Lichtempfindliche Blättchen (aus Alkohol). F: 144° (unkorr.); zersetzt sich bei 190° unter Gasentwicklung und Quecksilber-Abscheidung. Ist leichter löslich als das Bromid; unlöslich in kaltem Wasser.

2. Verbindungen $C_nH_{2n-7}\cdot Hg\cdot OH$.

1. Hydroxymercuri-benzol, Phenylquecksilberhydroxyd $C_6H_6OHg = C_6H_5\cdot Hg\cdot OH$ *(S. 952).* — Chlorid $C_6H_5\cdot HgCl$. *B.* Aus Diphenylquecksilber und Quecksilberchlorid in Aceton oder Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur (STEINKOPF, *A.* **413**, 329). Aus dem Acetat und Calciumchlorid in Alkohol (ROEDER, BLASI, *B.* **47**, 2751). Bei der Einw. von Quecksilberchlorid auf Äthyltriphenylblei und Äthyltriphenylzinn in heißem Alkohol (KRAUSE, SCHMITZ, *B.* **52**, 2161, 2162). F: 250—251° (ST.), 250° (unkorr.) (K., SCH.). Gibt mit überschüssigem Arsentrichlorid auf dem Wasserbad Phenyldichlorarsin (R., B.). — Bromid $C_6H_5\cdot HgBr$. *B.* Aus Phenylmagnesiumbromid und Quecksilberbromid in Äther (HILPERT, GRÜTTNER, *B.* **46**, 1686). Blättchen (aus Pyridin). F: 275°. — Jodid $C_6H_5\cdot HgI$. *B.* Aus dem Chlorid und Natriumjodid in Aceton (ST., *A.* **413**, 329). F: 264°. — Acetat $C_6H_5\cdot Hg\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch 5-stdg. Erhitzen von 100 cm³ thiophenfreiem Benzol mit 50 g Quecksilberacetat und 50 cm³ Eisessig auf 100° unter Druck (R., B., *B.* **47**, 2751; vgl. TAUSZ, PETER, *C.* **1919** II, 125). Gibt beim Erhitzen mit Eisessig auf 220—230° Benzol, Diphenyl und teerige Produkte (JONES, WERNER, *Am. Soc.* **40**, 1268). — Rhodanid $C_6H_5\cdot Hg\cdot S\cdot CN$. *B.* Neben Phenylrhodanid bei der Einw. von Rhodan (Ergw. Bd. III/IV, S. 72) auf Diphenylquecksilber in Äther (SÖDERBÄCK, *A.* **419**, 267). Aus Phenylquecksilberjodid und Rhodan in Schwefelkohlenstoff (Sö., *A.* **419**, 268). Tafeln (aus Alkohol oder Benzol). F: 231—232,5°; zersetzt sich beim Erhitzen über den Schmelzpunkt. Wird beim Aufbewahren gelblich.

2. Verbindungen $C_7H_8OHg = C_7H_7\cdot Hg\cdot OH$.

1. ***2-Hydroxymercuri-toluol, o-Tolyl-quecksilberhydroxyd*** $C_7H_8OHg = CH_3\cdot C_6H_4\cdot Hg\cdot OH$ *(S. 955).* — Bromid $CH_3\cdot C_6H_4\cdot HgBr$. *B.* Aus o-Tolylmagnesiumbromid und Quecksilberbromid in absol. Äther (HILPERT, GRÜTTNER, *B.* **48**, 914). Nadeln (aus Xylol oder Alkohol). F: 168° (unkorr.). Leicht löslich in Pyridin, Anilin und in warmen Benzolhomologen, schwer löslich in Äther, Chloroform und Aceton. — Jodid $CH_3\cdot C_6H_4\cdot HgI$. *B.* Aus dem Bromid und Kaliumjodid in Alkohol (H., G.). Krystalle (aus Alkohol). F: 176° bis 177,5° (unkorr.). — Sulfid $(CH_3\cdot C_6H_4\cdot Hg)_2S$. *B.* Aus dem Jodid und Schwefelwasserstoff in Pyridin + Äther bei —10° (H., G.). Pulver. Zersetzt sich beim Erhitzen. Schwer löslich in Pyridin, unlöslich in anderen Lösungsmitteln. Ist in trocknem Zustand mehrere Tage haltbar; zersetzt sich in feuchtem Zustand rasch unter Abscheidung von Quecksilbersulfid.

2. ***4-Hydroxymercuri-toluol, p-Tolylquecksilberhydroxyd*** $C_7H_8OHg = CH_3\cdot C_6H_4\cdot Hg\cdot OH$ *(S. 956).* — Bromid $CH_3\cdot C_6H_4\cdot HgBr$. *B.* Durch Umsetzung von p-Tolylmagnesiumbromid in Äther mit Quecksilberchlorid (POPE, GIBSON, *Soc.* **101**, 736) oder mit Quecksilberbromid (HILPERT, GRÜTTNER, *B.* **48**, 914). Nadeln oder Schuppen aus Benzol). F: 234—235° (unkorr.; bei raschem Erhitzen) (H., GR.), 228° (P., GI.). Ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln in der Hitze schwer löslich, in der Kälte fast unlöslich (P., GI.). Gibt mit Phenyldichlorphosphin bei 270° Phenyl-p-tolyl-chlorphosphin (P., GI.). — Jodid $CH_3\cdot C_6H_4\cdot HgI$. *B.* Aus dem Chlorid und Natriumjodid in Aceton (STEINKOPF, *A.* **413**, 329). Aus dem Bromid und Kaliumjodid in siedendem Alkohol (H., GR., *B.* **48**, 915). Krystalle (aus Toluol oder Alkohol). F: 213—214° (ST.), 217° (unkorr.) (H., GR.).

3. *ω-Hydroxymercuri-toluol, Benzylquecksilberhydroxyd* $C_7H_8OHg = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot Hg \cdot OH$ *(S. 956)*. — Chlorid $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot HgCl$[1]). *B.* Aus Dibenzylquecksilber und Quecksilberchlorid in heißer alkoholischer Lösung (WOLFF, *B.* **46**, 65, 66). Aus Benzylmagnesiumchlorid und Quecksilberchlorid in Äther (HILPERT, GRÜTTNER, *B.* **48**, 913). Blättchen (aus Xylol + Alkohol). F: 104° (W.; H., G.). 10 g 99,8%iger Alkohol lösen bei 25° 0,145 g (H., G.). — Bromid $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot HgBr$. *B.* Aus Dibenzylquecksilber und Quecksilberbromid in heißem Alkohol (W.). Blättchen. F: 119°. — Jodid $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot HgI$. *B.* Analog dem Bromid. Blättchen. F: 117° (W.). — Cyanid $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot Hg \cdot CN$. *B.* Aus Dibenzylquecksilber und Quecksilbercyanid in Alkohol bei 130° im Rohr (W.). Nadeln. F: 124°. — Acetat $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot Hg \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus Dibenzylquecksilber und Quecksilberacetat in Alkohol bei vorsichtigem Erhitzen (W.). Aus Benzylquecksilberchlorid und Silberacetat in Alkohol (W.). Nadeln. F: 126°. Gibt beim Erhitzen mit Eisessig auf 170° im Rohr Benzylacetat und metallisches Quecksilber (JONES, WERNER, *Am. Soc.* **40**, 1268).

3. Verbindungen $C_nH_{2n-13} \cdot Hg \cdot OH$.

1-Hydroxymercuri-naphthalin, α-Naphthyl-quecksilberhydroxyd $C_{10}H_8OHg = C_{10}H_7 \cdot Hg \cdot OH$ *(S. 957)*. — Chlorid $C_{10}H_7 \cdot HgCl$. *B.* Aus Di-α-naphthylquecksilber und Quecksilberchlorid in siedendem Aceton (STEINKOPF, *A.* **413**, 330). F: 188° bis 189°. — Bromid $C_{10}H_7 \cdot HgBr$. *B.* Aus α-Naphthylmagnesiumbromid und Quecksilberbromid in siedendem Äther (HILPERT, GRÜTTNER, *B.* **46**, 1686). Blättchen (aus Pyridin). F: 202°. Sehr leicht löslich in Anilin. — Jodid $C_{10}H_7 \cdot HgI$. *B.* Aus dem Chlorid und Natriumjodid in Aceton (ST.). Krystalle (aus Toluol). F: 185,5—186°.

B. Hydroxymercuri-derivate der Oxy-Verbindungen.

1. Hydroxymercuri-derivate der Monooxy-Verbindungen.

a) Hydroxymercuri-derivate der Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-6}O$.

1. Hydroxymercuri-derivate des Phenols $C_6H_6O = C_6H_5 \cdot OH$.

2-Hydroxymercuri-phenol, [2-Oxy-phenyl]-quecksilberhydroxyd $C_6H_6O_2Hg = HO \cdot C_6H_4 \cdot Hg \cdot OH$ *(S. 959)*. Anwendung des Natriumsalzes zur Herstellung von desinfizierenden Seifen: BAYER & Co., D.R.P. 246880, *C.* **1912** I, 1938. Herstellung von Lösungen des Chlorids in Ölen und Fetten: Gebr. AVENARIUS, WOLFF, D.R.P. 272605; *C.* **1914** I, 1720; *Frdl.* **11**, 1100.

4-Chlor-2-hydroxymercuri-phenol, [5-Chlor-2-oxy-phenyl]-quecksilberhydroxyd $C_6H_5O_2ClHg$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Sulfat entsteht durch Erhitzen von 4-Chlor-phenol mit Quecksilbersulfat in schwefelsaurer Lösung (BAYER & Co., D.R.P. 234851; *C.* **1911** I, 1769; *Frdl.* **10**, 1272; I. G. Farbenind., Priv.-Mitt.). — Wird aus saurer Lösung durch Neutralisation mit Natronlauge oder aus alkal. Lösungen durch Kohlendioxyd als Anhydroverbindung (s. u.) gefällt. — Das Natriumsalz wird als Saatgutbeize verwendet (B. & Co., D.R.P. 312281; *C.* **1919** IV, 637; *Frdl.* **13**, 983).

[Formel: Benzolring mit OH, ·Hg·OH, Cl]

Anhydro-[4-chlor-2-hydroxymercuri-phenol] $[C_6H_3OClHg]_x = \left[C_6H_3Cl\langle{}^{Hg}_{O}\rangle\right]_x$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther und Benzol; leicht löslich in Säuren und Alkalien unter Bildung von Salzen des 4-Chlor-2-hydroxymercuriphenols (BAYER & Co., D.R.P. 234851; *C.* **1911** I, 1769; *Frdl.* **10**, 1272). — Liefert beim Kochen mit starker Salzsäure 4-Chlor-phenol.

---

[1]) Vergl. a. S. 559 Anm.

4-Nitro-2-hydroxymercuri-phenol, [5-Nitro-2-oxy-phenyl]-quecksilberhydroxyd $C_6H_5O_4NHg$, s. nebenstehende Formel *(S. 960)*. *B.* Das Acetat entsteht aus dem Natriumsalz des 4-Nitro-phenols und Quecksilberacetat in siedendem Wasser (FOURNEAU, VILA, *J. Pharm. Chim.* [7] **6**, 435; *C.* **1913** I, 20). — Das Natriumsalz gibt mit 1 Mol Natriumsulfid in der Wärme das Natriumsalz des Bis-[5-nitro-2-oxy-phenyl]-quecksilbers (S. 560), in der Kälte das Natriumsalz des Bis-[(5-nitro-2-oxy-phenyl)-quecksilber]-sulfids (s. u.). — Acetat, 4-Nitro-2-acetoxymercuri-phenol $HO\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot Hg\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* s. o. Fast farblose Nadeln (aus Wasser).

OH · Hg·OH · NO_2

Bis-[(5-nitro-2-oxy-phenyl)-quecksilber]-sulfid $C_{12}H_8O_6N_2SHg_2 = [HO\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot Hg]_2S$. *B.* Aus dem Natriumsalz des [5-Nitro-2-oxy-phenyl]-quecksilberhydroxyds und Natriumsulfid in der Kälte; das Reaktionsprodukt wird mit verd. Schwefelsäure neutralisiert (FOURNEAU, VILA, *J. Pharm. Chim.* [7] **6**, 438; *C.* **1913** I, 20). — Goldgelber, allmählich braun werdender Niederschlag. Unlöslich in Wasser und Alkohol. — Gibt bei der Einw. von verd. Natronlauge Bis-[5-nitro-2-oxy-phenyl]-quecksilber und ein amorphes Sulfid $[HO\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot Hg\cdot S]_2Hg$, das seinerseits bei der Einw. von Natronlauge in Bis-[5-nitro-2-oxy-phenyl]-quecksilber und Quecksilbersulfid zerfällt. — Das Natriumsalz ist orangerot.

2-Hydroxymercuri-[aci-4-nitro-phenol]-anhydrid $C_6H_3O_3NHg$, Formel I *(S. 960)*. *B.* Aus [5-Nitro-2-oxy-phenyl]-quecksilberacetat durch Auflösen in verd. Natronlauge und Einleiten von Kohlendioxyd (FOURNEAU, VILA, *J. Pharm. Chim.* [7] **6**, 435; *C.* **1913** I, 20).

I. O · Hg · O:N—O II. OH · O_2N · Hg·OH · Cl

4-Chlor-6-nitro-2-hydroxymercuri-phenol, [5-Chlor-3-nitro-2-oxy-phenyl]-quecksilberhydroxyd $C_6H_4O_4NClHg$, Formel II. *B.* Das Acetat entsteht beim Erhitzen von 4-Chlor-2-nitro-phenol mit einer Lösung von Quecksilberoxyd in Eisessig (BAYER & Co., D.R.P. 234851; *C.* **1911** I, 1769; *Frdl.* **10**, 1272). — Das Acetat bildet ein gelbes Krystallpulver und gibt beim Auflösen in Alkalien und nachfolgenden Ansäuern eine in Wasser und organischen Lösungsmitteln unlösliche, in Alkalien und Essigsäure leicht lösliche Anhydroverbindung.

4-Hydroxymercuri-phenol, [4-Oxy-phenyl]-quecksilberhydroxyd $C_6H_6O_2Hg = HO\cdot C_6H_4\cdot Hg\cdot OH$ *(S. 961)*. Herstellung von Lösungen des Chlorids in Ölen oder Fetten: Gebr. AVENARIUS, WOLFF, D.R.P. 272605; *C.* **1914** I, 1720; *Frdl.* **11**, 1100.

2-Chlor-4-hydroxymercuri-phenol, [3-Chlor-4-oxy-phenyl]-quecksilberhydroxyd $C_6H_5O_2ClHg$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Acetat entsteht durch Behandlung von 2-Chlor-phenol mit Quecksilberacetat in Alkohol (SCHRAUTH, SCHOELLER, *Arch. Hyg.* **82** [1916], 281). Das Sulfat entsteht bei der Einw. von Quecksilbersulfat auf 2-Chlor-phenol (I. G. Farbenind., Priv.-Mitt.). — Desinfizierende Wirkung des Natriumsalzes: SCHR., SCHOE., *Arch. Hyg.* **82** [1916], 286; REMY, VASTERS, *Landw. Jahrb.* **58** [1923], 379. — Das Sulfat wird unter der Bezeichnung Uspulun als Saatgutbeize verwendet (I. G. Farbenind.).

OH · Cl · Hg·OH

2-Nitro-4-hydroxymercuri-phenol, [3-Nitro-4-oxy-phenyl]-quecksilberhydroxyd $C_6H_5O_4NHg$, s. nebenstehende Formel *(S. 962)*. *B.* Das Nitrat entsteht aus 2-Nitro-phenol und Quecksilbernitrat in heißer salpetersaurer Lösung (BAYER & Co., D.R.P. 234851; *C.* **1911** I, 1769; *Frdl.* **10**, 1272).

OH · NO_2 · Hg·OH

4-Hydroxymercuri-[aci-2-nitro-phenol]-anhydrid $C_6H_3O_3NHg$, s. nebenstehende Formel *(S. 962)*. *B.* Aus [3-Nitro-4-oxy-phenyl]-quecksilbernitrat durch Auflösen in verd. Natronlauge und Einleiten von Kohlendioxyd (BAYER & Co., D.R.P. 234851; *C.* **1911** I, 1769; *Frdl.* **10**, 1272). — Unlöslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln. Leicht löslich in Alkalien. — Gibt beim Kochen mit starker Salzsäure 2-Nitro-phenol und Quecksilberchlorid.

O · :N:O · Hg·O

2 (oder 4)-Hydroxymercuri-phenoxyessigsäure $C_8H_8O_4Hg = HO\cdot Hg\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2H$. Krystalle. Unlöslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln; leicht löslich in Alkalien (BAYER & Co., D.R.P. 264267; *C.* **1913** II, 1182; *Frdl.* **11**, 1106). — Zersetzt sich beim Erhitzen. Wird beim Kochen mit konz. Salzsäure in Phenoxyessigsäure und Quecksilberchlorid gespalten. — Das Natriumsalz gibt mit Alanin eine in Wasser mit neutraler Reaktion lösliche Doppelverbindung.

6-Chlor-2-hydroxymercuri-phenoxyessigsäure oder 2-Chlor-4-hydroxymercuri-phenoxyessigsäure $C_8H_7O_4ClHg = HO \cdot Hg \cdot C_6H_3Cl \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Krystalle. Unlöslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln; leicht löslich in Alkalien (BAYER & Co., D. R. P. 264267; *C.* **1913** II, 1182; *Frdl.* **11**, 1106). — Zersetzt sich beim Erhitzen. Wird beim Kochen mit konz. Salzsäure in 2-Chlor-phenoxyessigsäure und Quecksilberchlorid gespalten. — Das Natriumsalz gibt mit diäthylbarbitursaurem Natrium eine in Wasser mit neutraler Reaktion lösliche Doppelverbindung.

2.4-Bis-hydroxymercuri-phenol $C_6H_6O_3Hg_2$, s. nebenstehende Formel (*S. 963*). Das Diacetat gibt mit Jod in verd. Essigsäure 2.4-Dijod-phenol (BRIEGER, *Ar.* **250**, 63). — Natriumsalz $(HO \cdot Hg)_2C_6H_3 \cdot ONa$. Desinfektionskraft: SCHRAUTH, SCHOELLER, *Arch. Hyg.* **82** [1916], 287; FRIEDENTHAL, *Bio. Z.* **94**, 56.

OH · Hg·OH · Hg·OH

2. Hydroxymercuri-derivate des 2-Oxy-p-xylols $C_8H_{10}O = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot OH$.

5-Brom-3-hydroxymercuri-2-oxy-p-xylol, 4-Brom-6-hydroxymercuri-2.5-dimethyl-phenol $C_8H_9O_2BrHg$, s. nebenstehende Formel. — Acetat, 4-Brom-6-acetoxymercuri-2.5-dimethyl-phenol $HO \cdot C_8H_7Br \cdot Hg \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Brom-p-xylenol (Ergw. Bd. VI, S. 245) beim Erwärmen mit Quecksilberacetat in verd. Methanol (BAYER & Co., D. R. P. 250746; *C.* **1912** II, 1245; *Frdl.* **11**, 1104). — Krystalle (aus verd. Alkohol). Löslich in Alkalien.

CH₃ · OH · Br · Hg·OH · CH₃

3 (oder 5)-Hydroxymercuri-2-oxy-p-xylol, 4 (oder 6)-Hydroxymercuri-2.5-dimethyl-phenol $C_8H_{10}O_2Hg = (CH_3)_2C_6H_2(OH) \cdot Hg \cdot OH$. — Acetat, 4(oder 6)-Acetoxymercuri-2.5-dimethyl-phenol $HO \cdot C_8H_8 \cdot Hg \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus p-Xylenol beim Erhitzen mit Quecksilberacetat in verd. Methanol (BAYER & Co., D. R. P. 250746; *C.* **1912** II, 1245; *Frdl.* **11**, 1104). Krystalle. Löslich in Alkalien. Gibt krystallinische Alkalisalze.

3. Hydroxymercuri-derivate der Monooxy-Verbindungen $C_{10}H_{14}O$.

1. ***Hydroxymercuri-derivate des Methyl-äthyl-phenyl-carbinols*** $C_{10}H_{14}O = C_6H_5 \cdot C(C_2H_5)(OH) \cdot CH_3$.

Hydroxymercurimethyl-äthyl-phenyl-carbinol $C_{10}H_{14}O_2Hg = C_6H_5 \cdot C(C_2H_5)(OH) \cdot CH_2 \cdot Hg \cdot OH$. — Chlorid, Chlormercurimethyl-äthyl-phenyl-carbinol $HO \cdot C_9H_{10} \cdot CH_2 \cdot HgCl$. *B.* Aus rohem Phenacylquecksilberchlorid (S. 568) und Äthylmagnesiumbromid in Äther in Wasserstoff-Atmosphäre unter Lichtabschluß, neben geringen Mengen der nachfolgenden Verbindung (ABELMANN, *B.* **47**, 2933; GRIGNARD, ABELMANN, *Bl.* [4] **19**, 21). Schwach gelbliches Krystallpulver (aus Chloroform). F: 129—131° (Zers.). Sehr lichtempfindlich. Gibt mit Schwefelammonium Quecksilbersulfid. Gibt mit konz. Schwefelsäure eine hellgrüne Färbung, die auf Zusatz von Wasser wieder verschwindet.

Hydroxymercurimethyl-äthyl-[2 (?)-hydroxymercuri-phenyl]-carbinol $C_{10}H_{14}O_3Hg_2 = HO \cdot Hg \cdot C_6H_4 \cdot C(C_2H_5)(OH) \cdot CH_2 \cdot Hg \cdot OH$. — Dichlorid, Chlormercurimethyl-äthyl-[2(?)-chlormercuri-phenyl]-carbinol $HO \cdot C_{10}H_{11}(HgCl)_2$. *B.* In geringen Mengen bei der Umsetzung von rohem Phenacylquecksilberchlorid (S. 568) mit Äthylmagnesiumbromid in Äther in Wasserstoff-Atmosphäre unter Lichtabschluß (ABELMANN, *B.* **47**, 2934; GRIGNARD, ABELMANN, *Bl.* [4] **19**, 23). Blättchen (aus Chloroform). F: 138—139° (Zers.). Sehr lichtempfindlich. Gleicht im chemischen Verhalten der vorangehenden Verbindung.

2. ***Hydroxymercuri-derivate des Thymols*** $C_{10}H_{14}O = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot OH$.

Anhydrid der 6-Hydroxymercuri-5-methyl-2-isopropyl-phenoxyessigsäure, Anhydrid der 2-Hydroxymercuri-thymoxyessigsäure $[C_{12}H_{14}O_3Hg]_x$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen von Thymoxyessigsäure (Ergw. Bd. VI, S. 265) in wäßr. Suspension mit Quecksilberacetat auf 70—80°, Auflösen des Reaktionsprodukts in verd. Natronlauge und Einleiten von Kohlendioxyd (BAYER & Co., D. R. P. 261229; *C.* **1913** II, 193; *Frdl.* **11**, 1105). — Unlöslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln. Leicht löslich in Alkalien sowie in Lösungen von Glykokollnatrium oder diäthylbarbitursaurem Natrium. — Gibt beim Erhitzen mit verd. Salzsäure Thymoxyessigsäure und Quecksilberchlorid (B. & Co., D. R. P. 261229). — Darstellung eines leicht löslichen Silberpräparats durch Überführung in das Silbersalz der 2-Hydroxymercuri-thymoxyessigsäure und Umsetzung mit diäthylbarbitursaurem Natrium: B. & Co., D. R. P. 261875; *C.* **1913** II, 395; *Frdl.* **11**, 1107.

CH₃ · Hg · O · O·CH₂ · CO · CH(CH₃)₂ · x

2.6-Bis-hydroxymercuri-3-oxy-p-cymol, 2.4-Bis-hydroxymercuri-thymol $C_{10}H_{14}O_3Hg_2$, s. nebenstehende Formel (*S. 964*). *B.* {Das Diacetat entsteht .... (DIMROTH, *B.* **35**, 2865}; RUPP, *Ar.* **255**, 194). — Das Diacetat liefert beim Behandeln mit Salpeter und konz. Schwefelsäure in Eisessig 2.4-Dinitro-thymol. — Natriumsalz $(CH_3)_2CH\cdot C_6H(CH_3)(O\cdot Na)(Hg\cdot OH)_2 + 3H_2O$. *B.* Beim Auflösen des Diacetats in warmer verdünnter Natronlauge (R., *Ar.* **255**, 194). Schuppen (aus Wasser).

CH₃ / HO·Hg· ⬡ ·Hg·OH / ·OH / CH(CH₃)₂

Salze vom Typus $(CH_3)_2CH\cdot C_6H(CH_3)(OH)(Hg\cdot Ac)_2$. Dichlorid $HO\cdot C_{10}H_{11}(HgCl)_2$. *B.* Aus dem Diacetat und Natriumchlorid (RUPP, *Ar.* **255**, 195). Krystalle. Schwer löslich in Wasser. — Dijodid $HO\cdot C_{10}H_{11}(HgI)_2$. *B.* Aus dem Diacetat und Kaliumjodid in essigsaurer Lösung (R., *Ar.* **255**, 195). Gelblicher, am Licht grau werdender Niederschlag. Unlöslich in Wasser. — Dinitrat $HO\cdot C_{10}H_{11}(Hg\cdot NO_3)_2$. *B.* Aus dem Diacetat durch Auflösen in verd. Natronlauge und Eintragen in verd. Salpetersäure (R., *Ar.* **255**, 196). Krystalle. Schwer löslich in Wasser.

Anhydro-[2.6-bis-hydroxymercuri-3-oxy-p-cymol], Anhydro-[2.4-bis-hydroxymercuri-thymol] $[C_{10}H_{12}O_2Hg_2]_x$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Auflösen von 2.4-Bis-acetoxymercuri-thymol in verd. Natronlauge und Sättigen der Lösung mit Kohlendioxyd (RUPP, *Ar.* **255**, 194). — Farbloser, allmählich gelblich werdender amorpher Niederschlag.

[CH₃ / HO·Hg· ⬡ ·Hg· / ·O / CH(CH₃)₂]ₓ

b) Hydroxymercuri-derivate der Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-12}O$.

2-Hydroxymercuri-naphthol-(1), [1-Oxy-naphthyl-(2)]-quecksilberhydroxyd $C_{10}H_8O_2Hg = HO\cdot C_{10}H_6\cdot Hg\cdot OH$. — Acetat, 2-Acetoxymercuri-naphthol-(1) $HO\cdot C_{10}H_6\cdot Hg\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus α-Naphthol und 1 Mol Quecksilberacetat in essigsaurer Lösung (BRIEGER, SCHULEMANN, *J. pr.* [2] **89**, 133; vgl. GADAMER, *Z. ang. Ch.* **26**, 628). Farblose Krystalle. Leicht löslich in Eisessig und in Natronlauge. Geht beim Waschen mit Wasser in eine gelbe amorphe Verbindung $C_{10}H_8O_2Hg$ über, die bei Einw. von Natronlauge wieder farblos wird und mit Schwefelammonium nach einigen Minuten unter plötzlicher Schwarzfärbung reagiert.

2.4-Bis-hydroxymercuri-naphthol-(1) $C_{10}H_8O_3Hg_2$, s. nebenstehende Formel. — Diacetat, 2.4-Bis-acetoxymercuri-naphthol-(1) $HO\cdot C_{10}H_5(Hg\cdot O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus α-Naphthol und 2 Mol Quecksilberacetat in essigsaurer Lösung (BRIEGER, SCHULEMANN, *J. pr.* [2] **89**, 135; vgl. GADAMER, *Z. ang. Ch.* **26**, 628). Farblose Nadeln. Wird beim Waschen mit Wasser gelb, beim Auflösen in Essigsäure wieder farblos.

OH / ⬡⬡ ·Hg·OH / Hg·OH

c) Hydroxymercuri-derivate der Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-14}O$.

Äthyl-phenyl-[2-hydroxymercuri-phenyl]-carbinol $C_{15}H_{16}O_2Hg = C_6H_5\cdot C(C_2H_5)(OH)\cdot C_6H_4\cdot Hg\cdot OH$. — Chlorid, Äthyl-phenyl-[2-chlormercuri-phenyl]-carbinol $HO\cdot C_{15}H_{14}\cdot HgCl$. *B.* Aus dem Chlorid des 2-Hydroxymercuri-benzophenons und Äthylmagnesiumbromid in Äther in Wasserstoff-Atmosphäre unter Lichtabschluß (ABELMANN, *B.* **47**, 2934; GRIGNARD, ABELMANN, *Bl.* [4] **19**, 24). Krystallpulver (aus Ligroin). F: 106° (Zers.). Gibt mit konz. Schwefelsäure eine dunkelgrüne, auf Wasserzusatz sofort wieder verschwindende Färbung. Reagiert in der Kälte nicht mit Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium.

2. Hydroxymercuri-derivate der Dioxy-Verbindungen.

Anhydrid der α-[6-Hydroxymercuri-2-methoxy-phenoxy]-propionsäure $[C_{10}H_{10}O_4Hg]_x$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus dem Quecksilbersalz der α-[2-Methoxy-phenoxy]-propionsäure beim Erhitzen auf 100—110° (BAYER & Co., D. R. P. 261229; *C.* **1913 II**, 193; *Frdl.* **11**, 1105). — Unlöslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln. Leicht löslich in Alkalilauge sowie in wäßr. Lösungen von Glykokollnatrium und diäthylbarbitursaurem Natrium.

[O·CH₃ / ⬡ ·O·CH(CH₃)·CO / ·Hg——O]ₓ

β-Hydroxymercuri-γ-oxy-α-methoxy-α-phenyl-propan $C_{10}H_{14}O_3Hg = C_6H_5 \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CH(Hg \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot OH$. — Chlorid $(CH_3 \cdot O)(HO)C_9H_9 \cdot HgCl$. *B.* Durch Einw. von Mercuriacetat auf Zimtalkohol in Methanol und Behandlung des Reaktionsprodukts mit Ammoniumchlorid-Lösung (BILLMANN, *A.* **388**, 272). Krystalle (aus Benzol). F: 121°. Löslich in Benzol, Eisessig, Chloroform und Alkohol, schwer löslich in Ligroin und Wasser. Leicht löslich in Natronlauge. Wird durch Kaliumjodid zersetzt.

4-Hydroxymercuri-3-oxy-2-[α-oxy-isopropyl]-naphthalin, Dimethyl-[4-hydroxymercuri-3-oxy-naphthyl-(2)]-carbinol $C_{13}H_{14}O_3Hg$, s. nebenstehende Formel. — Acetat, Dimethyl-[4-acetoxymercuri-3-oxy-naphthyl-2)]-carbinol $(HO)_2C_{13}H_{11} \cdot Hg \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus Dimethyl-[3-oxy-naphthyl-(2)]-carbinol und Quecksilberacetat in Eisessig (LAMMER, *M.* **35**, 176). Nadeln (aus Eisessig). F: 177—178°. Unlöslich in Wasser, Benzol und Äther, etwas löslich in heißem Chloroform, Alkohol und Aceton. Spaltet beim Kochen mit Salzsäure Quecksilber ab. Gibt mit Eisenchlorid in alkoh. Lösung eine grüne Färbung.

[Formel: Naphthalinring mit $\cdot C(CH_3)_2 \cdot OH$, $\cdot OH$, $Hg \cdot OH$]

4-Hydroxymercuri-3-oxy-2-[α-oxy-benzhydryl]-naphthalin, Diphenyl-[4-hydroxymercuri-3-oxy-naphthyl-(2)]-carbinol $C_{23}H_{18}O_3Hg$, s. nebenstehende Formel. — Acetat, Diphenyl-[4-acetoxymercuri-3-oxy-naphthyl-(2)]-carbinol $(HO)_2C_{23}H_{15} \cdot Hg \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus Diphenyl-[3-oxy-naphthyl-(2)]-carbinol und Quecksilberacetat in Eisessig (LAMMER, *M.* **35**, 181). Krystalle (aus Eisessig). F: 197—198°. Etwas löslich in Alkohol, Aceton und Chloroform, unlöslich in anderen Lösungsmitteln. Gibt mit Eisenchlorid eine intensive grüne Färbung.

[Formel: Naphthalinring mit $\cdot C(C_6H_5)_2 \cdot OH$, $\cdot OH$, $Hg \cdot OH$]

Dibenzyl-[4-hydroxymercuri-3-oxy-naphthyl-(2)]-carbinol $C_{25}H_{22}O_3Hg$, s. nebenstehende Formel. — Acetat, Dibenzyl-[4-acetoxymercuri-3-oxy-naphthyl-(2)]-carbinol $(HO)_2C_{25}H_{19} \cdot Hg \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus Dibenzyl-[3-oxy-naphthyl-(2)]-carbinol und Quecksilberacetat in Eisessig (LAMMER, *M.* **35**, 183). Prismen (aus Eisessig). F: 183°. Gibt mit Eisenchlorid in alkoh. Lösung eine grüne Färbung.

[Formel: Naphthalinring mit $\cdot C(CH_2 \cdot C_6H_5)_2 \cdot OH$, $\cdot OH$, $Hg \cdot OH$]

Di-[naphthyl-(1)]-[4-hydroxymercuri-3-oxy-naphthyl-(2)]-carbinol $C_{31}H_{22}O_3Hg$, s. nebenstehende Formel. — Acetat, Di-[naphthyl-(1)]-[4-acetoxymercuri-3-oxy-naphthyl-(2)]-carbinol $(HO)_2C_{31}H_{19} \cdot Hg \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus Di-[naphthyl-(1)]-[3-oxy-naphthyl-(2)]-carbinol und Quecksilberacetat in Eisessig (LAMMER, *M.* **35**, 188). Mikroskopische Nadeln. Färbt sich bei 185° braun, verkohlt bei höherer Temperatur. Gibt mit Eisenchlorid in alkoh. Lösung eine grüne Färbung.

[Formel: Naphthalinring mit $\cdot C(C_{10}H_7)_2 \cdot OH$, $\cdot OH$, $Hg \cdot OH$]

C. Hydroxymercuri-derivate der Oxo-Verbindungen.

ω-Hydroxymercuri-acetophenon, Phenacylquecksilberhydroxyd $C_8H_8O_2Hg = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot Hg \cdot OH$ *(S. 968)*. — Chlorid C_8H_7OHgCl. Nadeln (aus Aceton). F: 142—143° (GRIGNARD, ABELMANN, *Bl.* [4] **19**, 19). Enthält geringe Mengen 2(?).ω-Bis-chlormercuri-acetophenon und liefert deshalb bei der Umsetzung mit Äthylmagnesiumbromid Chlormercurimethyl-äthyl-phenyl-carbinol und geringe Mengen Chlormercurimethyl-äthyl-[2(?)-chlormercuri-phenyl]-carbinol (ABELMANN, *B.* **47**, 2932; G., A.).

2-Hydroxymercuri-benzophenon $C_{13}H_{10}O_2Hg = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot Hg \cdot OH$ *(S. 968)*. Das Chlorid liefert mit Äthylmagnesiumbromid in Äther in Wasserstoff-Atmosphäre unter Lichtabschluß Äthyl-phenyl-[2-chlormercuri-phenyl]-carbinol (ABELMANN, *B.* **47**, 2934; GRIGNARD, ABELMANN, *Bl.* [4] **19**, 24).

D. Hydroxymercuri-derivate der Carbonsäuren.

a) Hydroxymercuri-derivate der Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-4}O_2$.

x-Hydroxymercuri-cyclohexen-(1)-carbonsäure-(1)-äthylester $C_9H_{14}O_3Hg = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C_6H_8 \cdot Hg \cdot OH$. — Acetat $C_9H_{13}O_2 \cdot Hg \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus Cyclohexen-(1)-carbonsäure-(1)-äthylester und Quecksilberacetat in wäßrig-alkoholischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur (BAYER & Co., D. R. P. 245571; *C.* **1912** I, 1407; *Frdl.* **10**, 1270). Krystallinisch. Gibt beim Verseifen mit 2 Mol Alkali und Ansäuern mit verd. Schwefelsäure eine Anhydroverbindung.

b) Hydroxymercuri-derivate der Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-8}O_2$.

1. Hydroxymercuri-derivate der Benzoesäure $C_7H_6O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2H$.

2-Hydroxymercuri-benzoesäure $C_7H_6O_3Hg = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot Hg \cdot OH$ *(S. 968)*. Das Anhydrid $\left[C_6H_4<\substack{CO\\Hg}>O\right]_x$ gibt mit Na_2SO_3 das Salz $NaO_2C \cdot C_6H_4 \cdot Hg \cdot SO_3Na$ (s. u.) (SCHOELLER, SCHRAUTH, D. R. P. 221483; *C.* **1910** I, 1767; *Frdl.* **9**, 1067). Das Anhydrid und das Natriumsalz $NaO_2C \cdot C_6H_4 \cdot HgOH$ bilden leicht lösliche Doppelverbindungen mit β-Amino-α-oxy-isobuttersäure (F. MÜLLER, SCHOELLER, SCHRAUTH, *Bio. Z.* **33**, 389), mit den Natriumsalzen des Asparagins und der Diäthylbarbitursäure und mit Kaffein (BAYER & Co., D. R. P. 229574, 229575, 229781; *C.* **1911** I, 275, 276; *Frdl.* **10**, 1265, 1266, 1267). Das Silbersalz gibt eine leicht lösliche Verbindung mit Succinimid-natrium (B. & Co., D. R. P. 261875; *C.* **1913** II, 395; *Frdl.* **11**, 1107). — Verhalten des Natriumsalzes gegen Ammoniumsulfid: M., SCH., SCH., *Bio. Z.* **33**, 401, 406. Physiologisches Verhalten und Giftigkeit des Natriumsalzes und seiner Verbindung mit β-Amino-α-oxy-isobuttersäure: M., SCH., SCH., *Bio. Z.* **33**, 387, 398. Desinfizierende Wirkung: SCH., SCH., *Arch. Hyg.* **82** [1916], 282.

Salze vom Typus $MeO_2C \cdot C_6H_4 \cdot Hg \cdot Ac$. — $NaO_2C \cdot C_6H_4 \cdot Hg \cdot SO_3Na$. *B.* Aus dem Anhydrid und Na_2SO_3 in wäßr. Lösung (SCHOELLER, SCHRAUTH, D. R. P. 221483; *C.* **1910** I, 1767; *Frdl.* **9**, 1067). Leicht löslich in Wasser. — $NaO_2C \cdot C_6H_4 \cdot Hg \cdot S_2O_3Na$. Giftwirkung: MÜLLER, SCH., SCH., *Bio. Z.* **33**, 387, 398. — $NaO_2C \cdot C_6H_4 \cdot Hg \cdot CN$. Giftwirkung: M., SCH., SCH.

4-Nitro-2-hydroxymercuri-benzoesäure $C_7H_5O_5NHg$, s. nebenstehende Formel. Physiologisches Verhalten des Natriumsalzes $NaO_2C \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot Hg \cdot OH$: BLUMENTHAL, OPPENHEIM, *Bio. Z.* **36**, 293; **57**, 275; **65**, 461.

[Formel: Benzolring mit CO_2H (oben), $Hg \cdot OH$ (ortho), NO_2 (para)]

6-Chlor-2-hydroxymercuri-benzoesäure $C_7H_5O_3ClHg = HO_2C \cdot C_6H_3Cl \cdot Hg \cdot OH$.

Anhydrid $(C_7H_3O_2ClHg)_x = \left[C_6H_3Cl<\substack{Hg\\CO}>O\right]_x$. *B.* Durch Erhitzen von 2-Chlor-benzoesäure mit Quecksilberoxyd auf 140—145° (BAYER & Co., D. R. P. 229574; *C.* **1911** I, 275; *Frdl.* **10**, 1265; SCHRAUTH, SCHOELLER, D. R. P. 234054; *C.* **1911** I, 1566; *Frdl.* **10**, 1276). Durch Erhitzen von 2-Chlor-benzoesäure mit Quecksilberacetat auf 130—140°, Auflösen des Reaktionsprodukts in verd. Natronlauge und Einleiten von Kohlendioxyd (B. & Co., D. R. P. 234914; *C.* **1911** II, 112; *Frdl.* **10**, 1269). — Krystallinisches Pulver. Unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther; leicht löslich in Alkalien, Alkalicarbonaten und Ammoniak (B. & Co., D. R. P. 229574). — Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen (B. & Co.). Gibt in alkal. Lösung mit Glutarsäureimid eine Doppelverbindung, die sich in Wasser mit neutraler Reaktion löst (B. & Co.).

Natriumsalz $NaO_2C \cdot C_6H_3Cl \cdot Hg \cdot OH$. *B.* Aus dem Anhydrid durch Erwärmen mit 0,1n-Sodalösung (SCHRAUTH, SCHOELLER, D. R. P. 234054; *C.* **1911** I, 1566; *Frdl.* **10**, 1276). Desinfizierende Wirkung: SCHR., SCHOE., *Arch. Hyg.* **82** [1916], 282. Giftwirkung der Verbindung mit β-Amino-α-oxy-isobuttersäure: MÜLLER, SCHOE., SCHR., *Bio. Z.* **33**, 387. Verhalten gegen Ammoniumsulfid: M., SCHOE., SCHR., *Bio. Z.* **33**, 401, 406.

2-Jod-x-hydroxymercuri-benzoesäure $C_7H_5O_3IHg = HO_2C \cdot C_6H_3I \cdot Hg \cdot OH$. *B.* Das Anhydrid entsteht beim Erhitzen von in Paraffinöl suspendiertem o-jod-benzoesaurem Quecksilber auf 170—180° (BAYER & Co., D. R. P. 234914; *C.* **1911** II, 112; *Frdl.* **10**, 1269). — Giftwirkung der Verbindung des Natriumsalzes mit β-Amino-α-oxy-isobuttersäure: MÜLLER, SCHOELLER, SCHRAUTH, *Bio. Z.* **33**, 387. Verhalten des Natriumsalzes gegen Ammoniumsulfid: M., SCH., SCH., *Bio. Z.* **33**, 401, 406.

2. **Hydroxymercuri-derivat der o-Toluylsäure** $C_8H_8O_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$.

6-Hydroxymercuri-2-methyl-benzoesäure, 6-Hydroxymercuri-o-toluylsäure $C_8H_8O_3Hg = CH_3\cdot C_6H_3(CO_2H)\cdot Hg\cdot OH$.

Anhydrid $(C_8H_6O_2Hg)_x = \left[CH_3\cdot C_6H_3<{}^{Hg}_{CO}>O\right]_x$. *B.* Durch Erhitzen von o-Toluylsäure mit Quecksilberoxyd auf 130—140°, Auflösen des Reaktionsprodukts in verd. Natronlauge und Einleiten von Kohlendioxyd (BAYER & Co., D. R. P. 234914; *C.* **1911** II, 112; *Frdl.* **10**, 1269; vgl. SCHRAUTH, SCHOELLER, D. R. P. 234054; *C.* **1911** I, 1566; *Frdl.* **10**, 1276). — Farbloses Pulver. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen; fast unlöslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln; sehr leicht löslich in Alkalien (B. & Co.). — Gibt beim Erhitzen mit Salzsäure o-Toluylsäure und Quecksilberchlorid (B. & Co.).

Natriumsalz $CH_3\cdot C_6H_3(CO_2Na)\cdot Hg\cdot OH$. *B.* Aus dem Anhydrid (s. o.) beim Auflösen in verd. Natronlauge (SCHRAUTH, SCHOELLER, D.R.P. 234054; *C.* **1911** I, 1566; *Frdl.* **10**, 1276). Krystalle. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in den meisten organischen Lösungsmitteln (SCHR., SCHOE.). Desinfizierende Wirkung: SCHR., SCHOE., *Arch. Hyg.* **82** [1916], 282. Giftwirkung des Natriumsalzes und seiner Verbindung mit β-Amino-α-oxy-isobuttersäure: MÜLLER, SCHOE., SCHR., *Bio. Z.* **33**, 387, 399. Das Natriumsalz wird unter der Bezeichnung Afridol als Zusatz zu desinfizierenden Seifen verwendet (SCHR., *C.* **1911** I, 695; M. DOHRN in F. ULLMANNS Enzyklopädie der technischen Chemie, 2. Aufl., Bd. I [Berlin-Wien 1928], S. 181). Verhalten gegen Ammoniumsulfid: M., SCHOE., SCHR., *Bio. Z.* **33**, 401, 406.

E. Hydroxymercuri-derivate der Oxy-carbonsäuren.

1. Hydroxymercuri-derivate der Oxy-carbonsäuren mit 3 Sauerstoffatomen.

a) Hydroxymercuri-derivate der Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-8}O_3$.

1. **Hydroxymercuri-derivate der Oxy-carbonsäuren** $C_7H_6O_3$.

1. ***Hydroxymercuri-derivate der Salicylsäure*** $C_7H_6O_3 = HO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$.

3(oder 5)-Hydroxymercuri-2-oxy-benzoesäure, 3(oder 5)-Hydroxymercuri-salicylsäure $C_7H_6O_4Hg = HO\cdot C_6H_3(CO_2H)\cdot Hg\cdot OH$ *(S. 970)*. Zur Konstitution des Anhydrids und der Salze vgl. noch GADAMER, *Ar.* **256**, 276; ferner LAJOUX, *C.* **1917** I, 859.

Anhydrid (Hydrargyrum salicylicum) $(C_7H_4O_3Hg)_x$. Löslich in 8%iger Piperazin-Lösung (BLUMENTHAL, OPPENHEIM, *Bio. Z.* **57**, 267). Bildet in alkal. Lösung oder nach Umwandlung in Salze der 3 (oder 5)-Hydroxymercuri-salicylsäure leicht lösliche Verbindungen mit Harnstoff, Dicyandiamid, Glycin, Alanin, β-Amino-α-oxy-isobuttersäure (s. u.), Succinimid, Barbitursäure, Diäthylbarbitursäure, Albumose (BAYER & Co., D. R. P. 224435, 224864, 227391, 231092; *C.* **1910** II, 609, 701, 1423; **1911** I, 602; *Frdl.* **10**, 1262, 1263, 1268) und mit Alkali-Quecksilber-Salzen und Erdalkali-Quecksilber-Salzen der o-Sulfamid-benzoesäure und der 2.4-Disulfamid-benzoesäure (KERB, D.R.P. 247625; *C.* **1912** II, 166; *Frdl.* **10**, 1273). Gibt bei der Reduktion mit formaldehydsulfoxylsaurem Natrium 3.3′(oder 5.5′)-Quecksilber-disalicylsäure (S. 560) (Chem. Fabr. v. HEYDEN, D.R.P. 255030; *C.* **1913** I, 353; *Frdl.* **11**, 1116). Überführung in quecksilberhaltige Azofarbstoffe: FAHLBERG, LIST & Co., D. R. P. 300561; *C.* **1917** II, 579; *Frdl.* **13**, 990. — Giftwirkung und Verhalten im Organismus: BLUMENTHAL, *Bio. Z.* **32**, 69; BL., OPPENHEIM, *Bio. Z.* **36**, 297; **57**, 267; **65**, 461; BUCHTALA, *H.* **83**, 279, 295. — Prüfung und Gehaltsbestimmung: Deutsches Arzneibuch, 6. Ausgabe [Berlin 1926], S. 350; RUPP, KROPAT, *C.* **1912** II, 151; LAJOUX, *C.* **1917** II, 194; GADAMER, *Ar.* **256**, 264.

Natriumsalz der 3 (oder 5)-Hydroxymercuri-salicylsäure $HO\cdot C_6H_3(CO_2Na)\cdot Hg\cdot OH$. Giftwirkung: MÜLLER, SCHOELLER, SCHRAUTH, *Bio. Z.* **33**, 387, 398. Verhalten gegen Ammoniumsulfid: M., SCH., SCH., *Bio. Z.* **33**, 401, 406. — Verbindung mit dem Natriumsalz der β-Amino-α-oxy-isobuttersäure, „Asurol" $HO\cdot C_6H_3(CO_2Na)\cdot Hg\cdot OH + H_2N\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CO_2Na$. *B.* Aus dem Anhydrid der 3(oder 5)-Hydroxymercuri-salicylsäure und β-Amino-α-oxy-isobuttersäure in 8%iger Natronlauge (BAYER & Co., D.R.P. 224435; *C.* **1910** II, 609; *Frdl.* **10**, 1262). Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol,

Äther und Benzol (B. & Co.). Giftwirkung und Verhalten im Organismus: BLUMENTHAL, *Bio. Z.* **32**, 68; BL., OPPENHEIM, *Bio. Z.* **36**, 293; **57**, 270; **65**, 461; M., SCH., SCH., *Bio. Z.* **33**, 387, 398; BUCHTALA, *H.* **83**, 280.

3 (oder 5)-Brommercuri-salicylsäure $HO\cdot C_6H_3(CO_2H)\cdot HgBr$ *(S. 970)*. Giftwirkung einer Verbindung des Natriumsalzes mit Natriumbromid: MÜLLER, SCHOELLER, SCHRAUTH, *Bio. Z.* **33**, 398.

3 (oder 5)-Jodmercuri-salicylsäure $HO\cdot C_6H_3(CO_2H)\cdot HgI$ *(S. 970)*. Giftwirkung einer Verbindung des Natriumsalzes mit Natriumjodid: MÜLLER, SCHOELLER, SCHRAUTH, *Bio. Z.* **33**, 398.

Anhydrid der 3 (oder 5)-Hydroxymercuri-2-methoxy-benzoesäure $(C_8H_6O_3Hg)_x$. *B.* Durch Kochen von 2-Methoxy-benzoesäure mit Quecksilberoxyd oder Quecksilberacetat und Wasser (REUTTER, *C.* **1916** II, 12; LAJOUX, *C.* **1917** I, 858). Beim Kochen von 2-methoxy-benzoesaurem Quecksilber mit Wasser (L.). — Pulver. Löslich in Chloroform (R.; L.). Unlöslich in Natronlauge, Schwefelammonium-Lösung und Kaliumcyanid-Lösung (R.; L.).

3 (oder 5) - Hydroxymercuri - salicylsäure - [β - oxy - äthylester] $C_9H_{10}O_5Hg = HO\cdot C_6H_3(CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH)\cdot Hg\cdot OH$. — Acetat, 3 (oder 5)-Acetoxymercuri-salicylsäure-[β-oxy-äthylester] $C_9H_9O_4\cdot Hg\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Salicylsäure-[β-oxy-äthylester] und Quecksilberacetat in siedendem Methanol (SCHOELLER, SCHRAUTH, D. R. P. 248291; *C.* **1912** II, 211; *Frdl.* **10**, 1278). Krystalle (aus Methanol). F: 165—170° nach vorherigem Erweichen. Gibt beim Verseifen mit Natronlauge und nachfolgenden Ansäuern das Anhydrid der 3 (oder 5)-Hydroxymercuri-salicylsäure.

2. ***Hydroxymercuri-derivat der 3-Oxy-benzoesäure*** $C_7H_6O_3 = HO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$.

Anhydrid der x - Hydroxymercuri - 3 - oxy - benzoesäure $(C_7H_4O_3Hg)_x$. *B.* Durch Kochen von 3-Oxy-benzoesäure mit Quecksilberoxyd in wäßr. Lösung (BAYER & Co., D. R. P. 231092; *C.* **1911** I, 602; *Frdl.* **10**, 1268; vgl. LAJOUX, *C.* **1917** I, 858). — Unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther und Benzol; leicht löslich in Alkalien und Sodalösung. — Gibt beim Kochen mit Salzsäure 3-Oxy-benzoesäure und Quecksilberchlorid (B. & Co., D. R. P. 229781; *C.* **1911** I, 276; *Frdl.* **10**, 1267). Liefert mit Acetamid in verd. Natronlauge (B. & Co., D. R. P. 229575; *C.* **1911** I, 276; *Frdl.* **10**, 1266), mit Alanin in verd. Natronlauge (B. & Co., D. R. P. 229781) und mit Diäthylbarbitursäure in Gegenwart von Piperidin (B. & Co., D. R. P. 231092) in Wasser leicht lösliche Doppelverbindungen.

3. ***Hydroxymercuri-derivat der 4-Oxy-benzoesäure*** $C_7H_6O_3 = HO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$.

2 (oder 3) - Hydroxymercuri - 4 - methoxy - benzoesäure, 2 (oder 3) - Hydroxymercuri-anissäure $C_8H_8O_4Hg = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(CO_2H)\cdot Hg\cdot OH$. *B.* Entsteht in Form des Anhydrids $[C_8H_6O_3Hg]_x$ beim Erhitzen von Anissäure mit Quecksilberoxyd auf 140° (SCHRAUTH, SCHOELLER, D. R. P. 234054; *C.* **1911** I, 1566; *Frdl.* **10**, 1276) und beim Erhitzen von Quecksilberanisat mit Wasser auf 140—150° (LAJOUX, *C.* **1917** I, 858). — Das Anhydrid gibt beim Behandeln mit 1 Äquivalent 1n-Natronlauge das Natriumsalz $CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(CO_2\cdot Na)\cdot Hg\cdot OH$ (SCHR., SCHROE.).

2. Hydroxymercuri-derivate der β-Oxy-β-phenyl-propionsäure $C_9H_{10}O_3 = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

Anhydrid der α - Hydroxymercuri - β - methoxy - β - phenyl - propionsäure $(C_{10}H_{10}O_3Hg)_x = \left[C_6H_5\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CH{<}{CO \atop Hg}{>}O\right]_x$. *B.* Durch Verseifen von α-Acetoxymercuri-β-methoxy-β-phenyl-propionsäuremethylester mit 1n-Natronlauge und nachfolgendes Ansäuern mit verd. Schwefelsäure (SCHRAUTH, SCHOELLER, STRUENSEE, *B.* **43**, 697). — Flocken. Zersetzt sich bei raschem Erhitzen gegen 187° (korr.). Löslich in Alkalien unter Bildung von Salzen der α-Hydroxymercuri-β-methoxy-β-phenyl-propionsäure. — Liefert in wäßrig-alkoholischer Suspension mit Kaliumjodid eine Verbindung $C_{18}H_{16}O_5Hg$ (s. u.) (SCH., SCH., ST., *B.* **44**, 1056). Gibt in alkal. Lösung beim Einleiten von Schwefelwasserstoff β-Methoxy-β-phenyl-propionsäure (SCH., SCH., ST., *B.* **44**, 1434). Gibt mit Ammoniumsulfid-Lösung sofort Schwarzfärbung (SCH., SCH., ST., *B.* **43**, 698).

Verbindung $C_{18}H_{16}O_5Hg$ $\left(\text{vielleicht } {C_6H_5\cdot HC\cdot O\cdot CH\cdot C_6H_5 \atop HO_2C\cdot HC\cdot Hg\cdot CH\cdot CO_2H}\right)$. *B.* Durch Einw. von Kaliumjodid auf das in Wasser und etwas Alkohol suspendierte Anhydrid der α-Hydroxymercuri-β-methoxy-β-phenyl-propionsäure (SCHRAUTH, SCHOELLER, STRUENSEE, *B.* **44**, 1056). — Blättchen (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei ca. 200°. Fast unlöslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. Leicht löslich in Alkalien; verhält sich bei der Titration gegen Phenolphthalein wie eine zweibasische Säure. — Zersetzt sich bei längerem

Kochen mit konz. Salzsäure oder Salpetersäure unter Bildung von Quecksilbersalzen. Gibt mit Ammoniumsulfid-Lösung auch bei längerem Kochen kein Quecksilbersulfid.

Anhydrid der α-Hydroxymercuri-β-äthoxy-β-phenyl-propionsäure $(C_{11}H_{12}O_3Hg)_x = \left[C_6H_5\cdot CH(O\cdot C_2H_5)\cdot CH<{CO \atop Hg}>O\right]_x$. *B.* Durch Verseifung von α-Acetoxymercuri-β-äthoxy-β-phenyl-propionsäuremethylester mit 1n-Natronlauge und nachfolgendes Ansäuern (SCHRAUTH, SCHOELLER, STRUENSEE, *B.* **44**, 1051). — Flocken. Zersetzt sich bei ca. 191° (korr.).

Anhydrid der α-Hydroxymercuri-β-propyloxy-β-phenyl-propionsäure $(C_{12}H_{14}O_3Hg)_x = \left[C_6H_5\cdot CH(O\cdot CH_2\cdot C_2H_5)\cdot CH<{CO \atop Hg}>O\right]_x$. *B.* analog der vorangehenden Verbindung (SCHRAUTH, SCHOELLER, STRUENSEE, *B.* **44**, 1052). — Flocken. Zersetzt sich bei ca. 188° (korr.).

Anhydrid der α-Hydroxymercuri-β-isopropyloxy-β-phenyl-propionsäure $(C_{12}H_{14}O_3Hg)_x = \left[(CH_3)_2CH\cdot O\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH<{CO \atop Hg}>O\right]_x$. *B.* analog der vorangehenden Verbindung (SCHRAUTH, SCHOELLER, STRUENSEE, *B.* **44**, 1053). — Zersetzt sich bei ca. 191° (korr.).

Anhydrid der α-Hydroxymercuri-β-isobutyloxy-β-phenyl-propionsäure $(C_{13}H_{16}O_3Hg)_x = \left[(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot O\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH<{CO \atop Hg}>O\right]_x$. *B.* analog der vorangehenden Verbindung (SCHRAUTH, SCHOELLER, STRUENSEE, *B.* **44**, 1054). — Zersetzt sich bei ca. 193° (korr.).

α-Hydroxymercuri-β-methoxy-β-phenyl-propionsäuremethylester $C_{11}H_{14}O_4Hg = C_6H_5\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CH(CO_2\cdot CH_3)\cdot Hg\cdot OH$. — Chlorid $C_{11}H_{13}O_3\cdot HgCl$. *B.* Aus dem Acetat (s. u.) und Natriumchlorid (SCHRAUTH, SCHOELLER, STRUENSEE, *B.* **43**, 697). Nadeln (aus Essigester). F: 133,5° (korr.). — Bromid $C_{11}H_{13}O_3\cdot HgBr$. *B.* analog dem Chlorid (SCHR., SCHOE., ST.). Nadeln. F: 110,5°. — Jodid $C_{11}H_{13}O_3\cdot HgI$. *B.* analog dem Chlorid (SCHR., SCHOE., ST.). Nadeln. F: 100°. — Acetat, α-Acetoxymercuri-β-methoxy-β-phenyl-propionsäuremethylester $C_{11}H_{13}O_3\cdot Hg\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Zimtsäuremethylester und Quecksilberacetat in Methanol (SCHR., SCHOE., ST., *B.* **43**, 696; SCHOE., SCHR., D. R. P. 228877; *C.* **1911** I, 102; *Frdl.* **10**, 1279). Nadeln (aus Essigester); die aus der methylalkoholischen Reaktionslösung ausgeschiedenen Nadeln gehen bei längerer Berührung mit der Mutterlauge in große Prismen über. F: 140,5° (korr.); leicht löslich in organischen Lösungsmitteln (SCHR., SCHOE., ST.). Gibt beim Kochen mit 1n-Natronlauge und Ansäuern das Anhydrid der α-Hydroxymercuri-β-methoxy-β-phenyl-propionsäure (SCHR., SCHOE., ST., *B.* **43**, 697). Beim Einleiten von Ammoniak und Schwefelwasserstoff in eine warme alkoh. Lösung erhält man β-Methoxy-β-phenyl-propionsäuremethylester (SCHR., SCHOE., ST., *B.* **44**, 1433); beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Lösung in 1n-Natronlauge erhält man β-Methoxy-β-phenyl-propionsäure und Zimtsäure (BIILMANN, *A.* **388**, 272). Gibt in ammoniakalischer Lösung mit Ammoniumsulfid sofort Schwarzfärbung (SCHR., SCHOE., ST., *B.* **43**, 698). Bei der Einw. von diäthylbarbitursaurem Natrium entsteht eine (nicht näher beschriebene) Verbindung $C_{19}H_{24}O_6N_2Hg$ (SCHR., SCHOE., ST., *B.* **43**, 697).

α-Hydroxymercuri-β-äthoxy-β-phenyl-propionsäuremethylester $C_{12}H_{16}O_4Hg = C_6H_5\cdot CH(O\cdot C_2H_5)\cdot CH(CO_2\cdot CH_3)\cdot Hg\cdot OH$. — Chlorid $C_{12}H_{15}O_3\cdot HgCl$. *B.* Aus dem Acetat und Alkalichlorid (SCHRAUTH, SCHOELLER, STRUENSEE, *B.* **43**, 699; **44**, 1050). Nadeln (aus Essigester). F: 114°. — Bromid $C_{12}H_{15}O_3\cdot HgBr$. *B.* analog dem Chlorid (SCHR., SCHOE., ST., *B.* **44**, 1050). Nadeln (aus Essigester + Petroläther). F: 85°. — Jodid $C_{12}H_{15}O_3\cdot HgI$. *B.* analog dem Chlorid (SCHR., SCHOE., ST., *B.* **44**, 1050). Sehr unbeständig. Wurde einmal in Prismen vom Schmelzpunkt 71° erhalten. — Acetat, α-Acetoxymercuri-β-äthoxy-β-phenyl-propionsäuremethylester $C_{12}H_{15}O_3\cdot Hg\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Zimtsäuremethylester und Quecksilberacetat in Alkohol (SCHR., SCHOE., ST., *B.* **43**, 698; **44**, 1050). Nadeln (aus Essigester). F: 123° (korr.). Sehr leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. Gibt bei der Verseifung mit 1n-Natronlauge das Anhydrid der α-Hydroxymercuri-β-äthoxy-β-phenyl-propionsäure.

α-Hydroxymercuri-β-propyloxy-β-phenyl-propionsäuremethylester $C_{13}H_{18}O_4Hg = C_6H_5\cdot CH(O\cdot CH_2\cdot C_2H_5)\cdot CH(CO_2\cdot CH_3)\cdot Hg\cdot OH$. — Chlorid $C_{13}H_{17}O_3\cdot HgCl$. *B.* Aus dem Acetat und Alkalichlorid (SCHRAUTH, SCHOELLER, STRUENSEE, *B.* **44**, 1052). Nadeln (aus Essigester + Petroläther). F: 109°. — Bromid $C_{13}H_{17}O_3\cdot HgBr$. *B.* analog dem Chlorid (SCHR., SCHOE., ST.). Nadeln (aus Essigester + Petroläther). F: 84°. — Jodid $C_{13}H_{17}O_3\cdot HgI$. *B.* analog dem Chlorid (SCHR., SCHOE., ST.). Nadeln (aus Essigester + Petroläther). F: 84°. — Acetat, α-Acetoxymercuri-β-propyloxy-β-phenyl-propionsäuremethylester $C_{13}H_{17}O_3\cdot Hg\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Zimtsäuremethylester und Quecksilberacetat in wäßr.

Propylalkohol (SCHR., SCHOE., ST., *B.* **44**, 1051). Nadeln (aus Essigester). F: 135,5° (korr.). Löslich in organischen Lösungsmitteln. Gibt bei der Verseifung mit 1n-Natronlauge das Anhydrid der α-Hydroxymercuri-β-propyloxy-β-phenyl-propionsäure.

α - Hydroxymercuri - β - isopropyloxy - β - phenyl - propionsäuremethylester $C_{13}H_{18}O_4Hg = C_6H_5 \cdot CH[O \cdot CH(CH_3)_2] \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3) \cdot Hg \cdot OH$. — Acetat, α-Acetoxymercuri-β-isopropyloxy-β-phenyl-propionsäuremethylester $C_{13}H_{17}O_3 \cdot Hg \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus Zimtsäuremethylester und Quecksilberacetat in wäßr. Isopropylalkohol (SCHRAUTH, SCHOELLER, STRUENSEE, *B.* **44**, 1052). Nadeln (aus Essigester). F: 150° (korr.). Löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. Gibt bei der Verseifung mit 1n-Natronlauge das Anhydrid der α-Hydroxymercuri-β-isopropyloxy-β-phenyl-propionsäure.

α - Hydroxymercuri - β - isobutyloxy - β - phenyl - propionsäuremethylester $C_{14}H_{20}O_4Hg = C_6H_5 \cdot CH[O \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2] \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3) \cdot Hg \cdot OH$. — Acetat, α-Acetoxymercuri-β-isobutyloxy-β-phenyl-propionsäuremethylester $C_{14}H_{19}O_3 \cdot Hg \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus Zimtsäuremethylester und Quecksilberacetat in wäßr. Isobutylalkohol (SCHRAUTH, SCHOELLER, STRUENSEE, *B.* **44**, 1053). Nadeln (aus Essigester). F: 154° (korr.). Gibt bei der Verseifung mit 1n-Natronlauge das Anhydrid der α-Hydroxymercuri-β-isobutyloxy-β-phenyl-propionsäure.

α-Hydroxymercuri-β-methoxy-β-phenyl-propionsäureäthylester $C_{12}H_{16}O_4Hg = C_6H_5 \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot Hg \cdot OH$. — Acetat, α-Acetoxymercuri-β-methoxy-β-phenyl-propionsäureäthylester $C_{12}H_{15}O_3 \cdot Hg \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus Zimtsäureäthylester und Quecksilberacetat in verd. Methanol (SCHRAUTH, SCHOELLER, STRUENSEE, *B.* **44**, 1054). Prismen (aus Essigester). F: 107°. Löslich in organischen Lösungsmitteln.

α-Hydroxymercuri-β-methoxy-β-phenyl-propionsäurebenzylester $C_{17}H_{18}O_4Hg = C_6H_5 \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CH(CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot Hg \cdot OH$. — Acetat, α-Acetoxymercuri-β-methoxy-β-phenyl-propionsäurebenzylester $C_{17}H_{17}O_3 \cdot Hg \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus Zimtsäurebenzylester und Quecksilberacetat in Methanol (SCHRAUTH, SCHOELLER, STRUENSEE, *B.* **44**, 1055). Nadeln (aus Essigester). F: 127°.

α - Hydroxymercuri - β - methoxy - β - phenyl - propionsäure - [γ - hydroxymercuri-β - methoxy - propylester] (?) $C_{14}H_{20}O_6Hg_2 = C_6H_5 \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CH(Hg \cdot OH) \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot Hg \cdot OH$(?). — Dichlorid $C_6H_5 \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CH(HgCl) \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot HgCl$(?). *B.* Durch Umsetzen von Zimtsäureallylester mit Quecksilberacetat in Methanol und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Natriumchlorid-Lösung (SCHRAUTH, SCHOELLER, STRUENSEE, *B.* **44**, 1055). Nadeln (aus absol. Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 169° zu einer trüben Flüssigkeit. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Benzol und Essigester. Leicht löslich in Natronlauge.

b) Hydroxymercuri-derivate der Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-14}O_3$.

Anhydrid der 4 - Hydroxymercuri - 3 - oxy - naphthoesäure - (2) $(C_{11}H_6O_3Hg)_x$. *B.* Durch Erhitzen von 3-Oxy-naphthoesäure-(2) mit Quecksilberacetat in verd. Alkohol oder mit Quecksilberoxyd und Wasser (BRIEGER, SCHULEMANN, *J. pr.* [2] **89**, 176, 178). — Nicht rein dargestellt. Gelbliches Pulver. Unlöslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln. Leicht löslich in Alkalien. — Liefert mit Jod-Kaliumjodid-Lösung 4-Jod-3-oxy-naphthoesäure-(2). Gibt mit Schwefelammonium in der Kälte kein Quecksilbersulfid. Reagiert mit diazotierter Sulfanilsäure unter Verdrängung des Quecksilbers.

2. Hydroxymercuri-derivate der Oxy-carbonsäuren mit 4 Sauerstoffatomen.

Anhydrid der α - Hydroxymercuri - 2 - oxy - β - methoxy - hydrozimtsäure $(C_{10}H_{10}O_4Hg)_x = \left[HO \cdot C_6H_4 \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CH\begin{smallmatrix}\diagup CO \diagdown \\ \diagdown Hg \diagup\end{smallmatrix}O\right]_x$. *B.* Aus Cumarsäure und Mercuriacetat in Methanol (BILLMANN, *A.* **388**, 267). — Mikrokrystalliner Niederschlag. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Sehr schwer löslich oder unlöslich in indifferenten Lösungsmitteln. Leicht löslich in Ammoniak und Natronlauge. — Liefert in alkal. Lösung mit Schwefelwasserstoff 2-Oxy-β-methoxy-hydrozimtsäure.

Anhydrid der α-Hydroxymercuri-2.β-dimethoxy-hydrozimtsäure $(C_{11}H_{12}O_4Hg)_x = \left[CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CH<{}^{CO}_{Hg}>O\right]_x$. *B.* Entsteht in 2 Formen, die sich durch ihre Löslichkeit in Alkalien unterscheiden, bei der Einw. von Quecksilberacetat in Methanol auf Methyläthercumarsäure und auf Methyläthercumarinsäure (BILLMANN, *A.* **388**, 269). — Beide Formen liefern in alkal. Lösung mit Schwefelwasserstoff 2.β-Dimethoxy-hydrozimtsäure.

F. Hydroxymercuri-derivate der Oxo-carbonsäuren.

3 - Hydroxymercuri - campher - carbonsäure - (3) $C_{11}H_{16}O_4Hg = C_8H_{14}<{}^{CO}_{C(CO_2H)\cdot Hg\cdot OH}$. *B.* Das Acetat entsteht aus Camphocarbonsäure und Quecksilberacetat in Methanol (SCHOSSBERGER, FRIEDRICH, D.R.P. 275932; *C.* **1914** II, 367; *Frdl.* **12**, 858). Ein nicht näher beschriebener Methylester entsteht beim Erhitzen von Camphocarbonsäuremethylester mit Quecksilberoxyd auf 160—180° (SCH., F.). — Acetat, 3-Acetoxymercuri-campher-carbonsäure-(3) $C_{11}H_{15}O_3\cdot Hg\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Sehr schwer löslich in indifferenten Lösungsmitteln, leicht in Alkalien.

G. Hydroxymercuri-derivate der Oxy-sulfonsäuren.

a) Derivate von Sulfonsäuren der Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-6}O$.

2 - Hydroxymercuri - phenol - sulfonsäure - (4) $C_6H_6O_5SHg$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben überwiegenden Mengen 2.6-Bis-hydroxymercuri-phenol-sulfonsäure-(4) bei der Einw. von 1 Mol Quecksilberoxyd auf Phenol-sulfonsäure-(4) oder von 2 Mol Quecksilberacetat auf das Natriumsalz der Phenol-sulfonsäure-(4) in siedendem Wasser (RUPP, HERRMANN, *Ar.* **254**, 504, 507). — Hydrat $HO\cdot C_6H_3(SO_3H)\cdot Hg\cdot OH + H_2O$ oder $HO\cdot C_6H_3<{}^{SO_3}_{Hg}>O + 2H_2O$ (R., H.). Krystalle. Löslich in Wasser. Geht in wäßr. Lösung unter Gallertbildung in 2.6-Bis-hydroxymercuri-phenol-sulfonsäure-(4) über (R., H., *Ar.* **254**, 502).

(Formel: OH; Hg·OH; SO_3H)

2.6-Bis-hydroxymercuri-phenol-sulfonsäure - (4) $C_6H_6O_6SHg_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Phenol-sulfonsäure-(4) und 2 Mol Quecksilberoxyd in heißer wäßriger Lösung (RUPP, HERRMANN, *Ar.* **254**, 504). Das Mononatriumsalz entsteht aus p-phenolsulfonsaurem Natrium und 2 Mol Quecksilberacetat in Wasser bei längerem Kochen (R., H., *Ar.* **254**, 506). Das Quecksilbersalz entsteht beim Erhitzen von Phenol-sulfonsäure-(4) mit 2,5 Mol Quecksilberoxyd oder Quecksilberacetat (R., H., *Ar.* **254**, 507). Das Mononatriumsalz entsteht beim Auflösen von 2.6-Bis-acetoxymercuri-phenol-sulfonsäure-(4) in Alkalilauge und Sättigen mit Kohlendioxyd (R., H., *Ar.* **254**, 506). — Schweres mikrokrystallinisches Pulver. Verflüchtigt sich beim Erhitzen. Unlöslich in Wasser und den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Löslich in Natronlauge. — Mononatriumsalz $HO\cdot C_6H_2(Hg\cdot OH)_2\cdot SO_3Na$. Pulveriger Niederschlag. — Dinatriumsalz $NaO\cdot C_6H_2(Hg\cdot OH)_2\cdot SO_3Na + 5H_2O$. Krystalle. Leicht löslich in Wasser. Verwittert an der Luft. — Quecksilbersalz $[HO\cdot C_6H_2(Hg\cdot OH)_2\cdot SO_3]_2Hg$. Schweres amorphes Pulver. Löst sich in Natronlauge unter Abscheidung von Quecksilberoxyd.

(Formel: OH; HO·Hg; Hg·OH; SO_3H)

Dichlorid, 2.6 - Bis-chlormercuri - phenol-sulfonsäure - (4) $C_6H_4O_4Cl_2SHg_2 = HO\cdot C_6H_2(HgCl)_2\cdot SO_3H$. *B.* Das Natriumsalz entsteht bei der Umsetzung von p-phenolsulfonsaurem Natrium mit Quecksilberchlorid und Natriumacetat oder bei Einw. von Natriumchlorid auf eine heiße wäßrige Lösung des Dinatriumsalzes der 2.6-Bis-hydroxymercuri-phenol-sulfonsäure-(4) (RUPP, HERRMANN, *Ar.* **254**, 507, 508). — Natriumsalz $HO\cdot C_6H_2(HgCl)_2\cdot SO_3Na + 2H_2O$. Nadeln. Enthält gelegentlich 4 Mol Krystallwasser. Verwittert an der Luft. Gibt beim Sättigen einer wäßr. Lösung mit Chlor 2.6-Dichlor-benzochinon-(1.4).

Liefert beim Erwärmen mit Jod-Kaliumjodid-Lösung das Kaliumsalz der 2.6-Dijod-phenol-sulfonsäure-(4). Beim Erwärmen mit 20%iger Salpetersäure erhält man Pikrinsäure.

Diacetat, 2.6-Bis-acetoxymercuri-phenol-sulfonsäure-(4) $C_{10}H_{10}O_8SHg_2$ = $HO\cdot C_6H_2(Hg\cdot O\cdot CO\cdot CH_3)_2\cdot SO_3H$. *B.* Das Natriumsalz entsteht, wenn man p-phenol-sulfonsaures Natrium mit Quecksilberacetat in Wasser erhitzt, bis der entstandene Niederschlag in Alkali löslich ist (RUPP, HERRMANN, *Ar.* **254**, 505). — Natriumsalz $HO\cdot C_6H_2(Hg\cdot O\cdot CO\cdot CH_3)_2\cdot SO_3Na$. Mikrokrystallinisch. Gibt beim Trocknen an der Luft oder beim Erhitzen Essigsäure ab.

b) Derivate von Sulfonsäuren der Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-12}O$.

2-Hydroxymercuri-naphthol-(1)-sulfonsäure-(4) $C_{10}H_8O_5SHg$, s. nebenstehende Formel. — Natriumsalz der 2-Acetoxymercuri-naphthol-(1)-sulfonsäure-(4) $HO\cdot C_{10}H_5(Hg\cdot O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot SO_3Na$. *B.* Aus dem Natriumsalz der Naphthol-(1)-sulfonsäure-(4) und Quecksilberacetat in Wasser (BRIEGER, SCHULEMANN, *J. pr.* [2] **89**, 138). Nicht ganz rein dargestellt. Nadeln (aus verd. Essigsäure). Sehr beständig gegen Schwefelammonium. Reagiert mit Alkalihalogeniden unter Bildung von Quecksilberhalogeniden.

OH
· Hg·OH
SO_3H

1-Hydroxymercuri-naphthol-(2)-sulfonsäure-(6) $C_{10}H_8O_5SHg$, s. nebenstehende Formel *(S. 971)*. — Natriumsalz der 1-Acetoxymercuri-naphthol-(2)-sulfonsäure-(6) $HO\cdot C_{10}H_5(Hg\cdot O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot SO_3Na$. *B.* Aus dem Natriumsalz der Naphthol-(2)-sulfonsäure-(6) und Quecksilberacetat in heißem Wasser (BRIEGER, SCHULEMANN, *J. pr.* [2] **89**, 136). Krystalle. Ziemlich schwer löslich in Wasser, leicht in verd. Essigsäure und in verd. Natronlauge. Löst sich in starker Natronlauge und fällt nach einiger Zeit wieder aus. Sehr beständig gegen Schwefelammonium. Spaltet bei Einw. von Alkalihalogeniden in heißem Wasser Quecksilberhalogenid ab. Reagiert mit Diazoverbindungen unter Verdrängung des Quecksilbers.

Hg·OH
·OH
HO_3S·

H. Hydroxymercuri-derivate der Oxy-carboxy-sulfonsäuren.

3-Hydroxymercuri-5-sulfo-salicylsäure $C_7H_6O_7SHg$, s. nebenstehende Formel. *B.* Die Säure bezw. ihr Anhydrid entsteht aus 5-Sulfo-salicylsäure und Quecksilberoxyd in heißer wäßriger Lösung (Chem. Fabr. v. HEYDEN, D.R.P. 216267; *C.* **1909** II, 2104; *Frdl.* **9**, 1070). — Gibt bei der Reduktion mit formaldehydsulfoxylsaurem Natrium 3.3′-Quecksilber-bis-[5-sulfo-salicylsäure] (S. 561) (Ch. F. v. H., D.R.P. 255030; *C.* **1913** I, 353; *Frdl.* **11**, 1117). — Natriumsalz. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol, Äther und Chloroform (Ch. F. v. H., D.R.P. 216267). Giftwirkung und Quecksilberausscheidung bei subcutaner Injektion: MÜLLER, SCHOELLER, SCHRAUTH, *Bio. Z.* **33**, 399; BLUMENTHAL, OPPENHEIM, *Bio. Z.* **57**, 272. Ist der wirksame Bestandteil des Arzneimittels Embarin (B., O., *Bio. Z.* **57**, 267 Anm. 1). Verhalten gegen Ammoniumsulfid: M., SCH., SCH., *Bio. Z.* **33**, 401, 406; Ch. F. v. H., D.R.P. 290210; *C.* **1916** I, 397; *Frdl.* **12**, 854.

CO_2H
·OH
HO_3S· ·Hg·OH

I. Hydroxymercuri-derivate der Amine.

a) Hydroxymercuri-derivate der Monoamine $C_nH_{2n-5}N$.

1. Hydroxymercuri-derivate des Anilins $C_6H_7N = C_6H_5\cdot NH_2$.

2-Hydroxymercuri-anilin, [2-Amino-phenyl]-quecksilberhydroxyd C_6H_7ONHg = $H_2N\cdot C_6H_4\cdot Hg\cdot OH$ *(S. 971)*. *B.* {[2-Amino-phenyl]-quecksilberacetat entsteht ... (DIMROTH, *C.* **1901** I, 454; *B.* **35**, 2039)}; REITZENSTEIN, BÖNITSCH, *J. pr.* [2] **86**, 76).

2 - Hydroxymercuri - anilinoessigsäure, 2 - Hydroxymercuri - phenylglycin $C_8H_9O_3NHg = HO_2C\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot Hg\cdot OH$.

[2-Hydroxymercuri-phenylglycin]-anhydrid $(C_8H_7O_2NHg)_x$ = $\left[C_6H_4<\begin{matrix}NH\cdot CH_2\\Hg\cdot O\end{matrix}>CO\right]_x$. *B.* Aus dem Acetat des 2-Hydroxymercuri-phenylglycinäthylesters (s. u.) bei kurzem Kochen mit $2^1/_4$ Mol verd. Natronlauge und nachfolgendem Ansäuern mit Schwefelsäure (SCHOELLER, SCHRAUTH, GOLDACKER, *B.* **44**, 1304; SCHOE., SCHR., D.R.P. 248291; *C.* **1912** II, 211; *Frdl.* **10**, 1278). — Amorph. Zersetzt sich bei 228° (korr.). Löst sich in Alkalien unter Bildung von Salzen des 2-Hydroxymercuri-phenylglycins (s. u.).

Alkalisalze vom Typus $MeO_2C\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot Hg\cdot OH$ entstehen bei Einw. von Alkalilaugen auf das Anhydrid (s. o.). — $Cu(O_2C\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot Hg\cdot OH)_2$. Hellgrün. Zersetzt sich bei 193—197° (korr.) (SCH., SCH., G., *B.* **44**, 1304). — Weitere Salze: SCH., SCH., G.

2 - Hydroxymercuri - anilinoessigsäureäthylester, 2 - Hydroxymercuri - phenylglycinäthylester $C_{10}H_{13}O_3NHg = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot Hg\cdot OH$. — Chlorid $C_{10}H_{12}O_2N\cdot HgCl$. *B.* Aus dem Acetat und Natriumchlorid in verd. Alkohol (SCHOELLER, SCHRAUTH, GOLDACKER, *B.* **44**, 1303). Nadeln (aus verd. Alkohol), Tafeln (aus Essigester). F: 152,5° (korr.); wird bei weiterem Erhitzen allmählich fest und schmilzt erst weit über 200° wieder. Sehr leicht löslich in Essigester. — Bromid $C_{10}H_{12}O_2N\cdot HgBr$. *B.* analog dem Chlorid (SCHOE., SCHR., G.). Tafeln (aus Essigester). F: 147,5° (korr.). Sehr leicht löslich in Essigester. — Jodid $C_{10}H_{12}O_2N\cdot HgI$. *B.* analog dem Chlorid (SCHOE., SCHR., G.). Blättchen (aus Alkohol). Schmilzt unscharf bei 139—140° (korr.). — Acetat, 2-Acetoxymercuri-anilinoessigsäureäthylester $C_{10}H_{12}O_2N\cdot Hg\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Phenylglycinäthylester und Quecksilberacetat in verd. Methanol (SCHOE., SCHR., G., *B.* **44**, 1301; SCHOE., SCHR., D.R.P. 248291; *C.* **1912** II, 211; *Frdl.* **10**, 1278). Tafeln (aus Chloroform). F: 132° (korr.). Leicht löslich in Alkohol und Essigester, sehr leicht in siedendem Chloroform. Liefert in wäßr. Lösung mit Brom und Alkalibromid 2-Brom-anilinoessigsäureäthylester, mit Jod und Alkalijodid 2-Jod-anilinoessigsäureäthylester (SCH., SCH., G.).

α - [2 - Hydroxymercuri-anilino] - propionsäureäthylester $C_{11}H_{15}O_3NHg = CH_3\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot Hg\cdot OH$. — Chlorid, α-[2-Chlormercuri-anilino]-propionsäureäthylester $C_{11}H_{14}O_2N\cdot HgCl$. *B.* Durch Umsetzung von α-Anilino-propionsäureäthylester mit Quecksilberacetat in verd. Methanol und Behandlung des entstandenen Acetats mit Natriumchlorid in verd. Methanol (SCHOELLER, SCHRAUTH, GOLDACKER, *B.* **44**, 1305). Nadeln (aus 80%igem Alkohol). F: 165,5° (korr.). Schwer löslich in organischen Lösungsmitteln.

N.N-Dimethyl-4-brom-2-hydroxymercuri-anilin, 4-Brom-2-hydroxymercuri-dimethylanilin, 5-Brom-2-dimethylamino-phenylquecksilberhydroxyd $C_8H_{10}ONBrHg$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Acetat entsteht aus 4-Brom-dimethylanilin und Quecksilberacetat in verd. Alkohol bei 30°; man erhält die freie Base durch Behandlung des Acetats mit alkoh. Natronlauge (WHITMORE, *Am. Soc.* **41**, 1846, 1850). — Krystalle. F: 162° (unkorr.); zersetzt sich bei 165° unter Gasentwicklung. Löslich in Eisessig und Essigester unter Bildung des Acetats, unlöslich in anderen Lösungsmitteln. — Das Acetat liefert bei mehrstündiger Einw. von Kaliumjodid oder Ammoniumbromid in siedendem Alkohol Bis-[5-brom-2-dimethylamino-phenyl]-quecksilber. — Chlorid $(CH_3)_2N\cdot C_6H_3Br\cdot HgCl$. Nadeln (aus Alkohol oder Benzol). F: 183° (unkorr.). — Bromid $(CH_3)_2N\cdot C_6H_3Br\cdot HgBr$. Krystalle. F: 182° (unkorr.). In organischen Lösungsmitteln leichter löslich als das Chlorid. — Jodid $(CH_3)_2N\cdot C_6H_3Br\cdot HgI$. Krystalle. F: 169° (unkorr.). Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Formiat $(CH_3)_2N\cdot C_6H_3Br\cdot Hg\cdot O\cdot CHO$. *B.* Aus der freien Base beim Kochen mit Ameisensäureäthylester (WH., *Am. Soc.* **41**, 1850). Nadeln. F: 145° (unkorr.); zersetzt sich bei 150°. Löslich in Wasser; in organischen Lösungsmitteln leichter löslich als das Acetat. — Acetat, 4-Brom-2-acetoxymercuri-dimethylanilin $(CH_3)_2N\cdot C_6H_3Br\cdot Hg\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* s. o. Nadeln (aus Benzol). F: 144° (unkorr.). Fast unlöslich in Wasser und Petroläther, schwer löslich in Toluol, Äther und Chloroform, leicht in heißem Alkohol und Aceton und in kaltem Schwefelkohlenstoff. — Rhodanid $(CH_3)_2N\cdot C_6H_3Br\cdot Hg\cdot S\cdot CN$. Krystalle (aus Essigester). F: 135° (unkorr.); zersetzt sich bei 140°. Unlöslich in Wasser und Petroläther, leicht löslich in heißem Alkohol, Essigester, Benzol und Chloroform und in kaltem Aceton.

[Formel: Benzolring mit $N(CH_3)_2$ oben, $\cdot Hg\cdot OH$ in 2-Stellung, Br unten]

4-Hydroxymercuri-anilin, [4-Amino-phenyl]-quecksilberhydroxyd $C_6H_7ONHg = H_2N\cdot C_6H_4\cdot Hg\cdot OH$ *(S. 971)*. — Chlorid $H_2N\cdot C_6H_4\cdot HgCl$. Krystallinische Form. Schmilzt nach REITZENSTEIN, STAMM (*J. pr.* [2] **81**, 156) oberhalb 240°. — Acetat $H_2N\cdot C_6H_4\cdot Hg\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Geschwindigkeit der Bildung aus Quecksilberacetat und Anilin bei 25°: ROSSI, *G.* **43** II, 667. Ist entgegen der Angabe von DIMROTH (*B.* **35**, 2039) schwer löslich in Mineralsäuren (JACOBS, HEIDELBERGER, *J. biol. Chem.* **20**, 515). Gibt beim Diazotieren

in essigsaurer Lösung und Kuppeln mit Phenol in alkal. Lösung das Acetat des 4'-Hydroxymercuri-4-oxy-azobenzols (S. 586); reagiert analog mit Resorcin, Dimethylanilin, Diäthylanilin und Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(5) (J., H.). Einw. von Propargylaldehyd-diäthylacetal: REITZENSTEIN, BÖNITSCH, *J. pr.* [2] **86**, 77. Liefert mit 2.4-Dinitro-phenylpyridiniumchlorid in kaltem Aceton das salzsaure Diacetat des Glutacondialdehyd-bis-[4-hydroxymercuri-anils] (s. u.), in siedendem Alkohol eine Verbindung $C_{35}H_{32}O_6N_5ClHg_3$ (s. u.) (R., STAMM, *J. pr.* [2] **81**, 154).

Verbindung $C_{35}H_{32}O_6N_5ClHg_3$. *B.* Aus 4-Amino-phenylquecksilberacetat und 2.4-Dinitro-phenylpyridiniumchlorid in siedendem Alkohol (REITZENSTEIN, STAMM, *J. pr.* [2] **81**, 154). — Braunes krystallinischer Niederschlag. F: 244°. Läßt sich nicht umkrystallisieren. Unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

[4-(β.β-Diäthoxy-propylidenamino)-phenyl]-quecksilberhydroxyd bezw. **[4-(γ.γ-Diäthoxy-propenylamino)-phenyl]-quecksilberhydroxyd** $C_{13}H_{19}O_3NHg$ = $(C_2H_5\cdot O)_2CH\cdot CH_2\cdot CH:N\cdot C_6H_4\cdot Hg\cdot OH$ bezw. $(C_2H_5\cdot O)_2CH\cdot CH:CH\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot Hg\cdot OH$(?). — Chlorid $C_{13}H_{18}O_2N\cdot HgCl$(?). *B.* Aus [4-Amino-phenyl]-quecksilberchlorid und β-Äthoxy-acrolein-diäthylacetal beim Erwärmen auf dem Wasserbad (REITZENSTEIN, BÖNITSCH, *J. pr.* [2] **86**, 79). Orangefarbene Krystalle. Färbt sich bei 160° dunkel, schmilzt bei 190°.

Glutacondialdehyd-bis-[4-hydroxymercuri-anil] bezw. **1-[4-Hydroxymercuri-anilino]-pentadien-(1.3)-al-(5)-[4-hydroxymercuri-anil]** $C_{17}H_{16}O_2N_2Hg_2$ = $HO\cdot Hg\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot CH:N\cdot C_6H_4\cdot Hg\cdot OH$ bezw. $HO\cdot Hg\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot CH:N\cdot C_6H_4\cdot Hg\cdot OH$. — Hydrochlorid des Monochlorids $HO\cdot Hg\cdot C_6H_4\cdot N:C_5H_6:N\cdot C_6H_4\cdot HgCl + HCl$. *B.* Aus [4-Amino-phenylquecksilber]-chlorid und 2.4-Dinitro-phenylpyridiniumchlorid in siedendem Alkohol (REITZENSTEIN, STAMM, *J. pr.* [2] **81**, 157). Rotbraunes Pulver. F: 125°. Unlöslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. — Hydrochlorid des Dichlorids $ClHg\cdot C_6H_4\cdot N:C_5H_6:N\cdot C_6H_4\cdot HgCl + HCl$. *B.* Aus [4-Amino-phenyl]-quecksilberchlorid und 2.4-Dinitro-phenylpyridiniumchlorid in kaltem Aceton (R., ST., *J. pr.* [2] **81**, 158). Rotbraunes Pulver. F: 151°. Unlöslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. — Hydrochlorid des Diacetats $CH_3\cdot CO\cdot O\cdot Hg\cdot C_6H_4\cdot N:C_5H_6:N\cdot C_6H_4\cdot Hg\cdot O\cdot CO\cdot CH_3 + HCl$. *B.* Aus [4-Amino-phenyl]-quecksilberacetat und 2.4-Dinitro-phenylpyridiniumchlorid in kaltem Aceton (R., ST., *J. pr.* [2] **81**, 155). Braunes krystallinisches Pulver. F: 164°. Unlöslich in fast allen organischen Lösungsmitteln.

Salicylaldehyd-[4-hydroxymercuri-anil], 4-Salicylalamino-phenylquecksilberhydroxyd $C_{13}H_{11}O_2NHg$ = $HO\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot C_6H_4\cdot Hg\cdot OH$. — Acetat $C_{13}H_{10}ON\cdot Hg\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Amino-phenylquecksilberacetat und Salicylaldehyd in siedendem absolutem Alkohol (JACOBS, HEIDELBERGER, *J. biol. Chem.* **20**, 518). Dunkelgelbe Krystalle (aus Benzol). Färbt sich bei raschem Erhitzen von ca. 140° an dunkel und schmilzt unter Zersetzung bei ca. 185°. Löslich in Chloroform und Eisessig sowie in verd. Natronlauge.

Methyl-[4-hydroxymercuri-phenyl]-nitrosamin, [4-Methylnitrosamino-phenyl]-quecksilberhydroxyd $C_7H_8O_2N_2Hg$ = $ON\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_4\cdot Hg\cdot OH$. — Acetat $C_7H_7ON_2\cdot Hg\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus [4-Methylamino-phenyl]-quecksilberacetat *(Hptw., S. 973)* durch Einw. von Natriumnitrit und Essigsäure (JACOBS, HEIDELBERGER, *J. biol. Chem.* **20**, 519). Tafeln (aus absol. Alkohol). F: 183—184° (korr.; Zers.). Leicht löslich in Chloroform und Aceton.

2.4-Bis-hydroxymercuri-anilin $C_6H_7O_2NHg_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus dem Diacetat durch Einw. von verd. Kalilauge (VECCHIOTTI, *G.* **44** II, 38). — Mikroskopische Nadeln. Zersetzt sich bei 250°, ohne zu schmelzen. Schwer löslich in siedendem Wasser, unlöslich in Alkohol. — Diacetat, 2.4-Bis-acetoxymercuri-anilin $H_2N\cdot C_6H_3(Hg\cdot O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Anilin und 2 Mol Quecksilberacetat in Wasser bei gewöhnlicher Temperatur (V., *G.* **44** II, 35). Prismen (aus der ammoniakalischen Lösung durch Essigsäure). F: 206°. Schwer löslich in siedendem Wasser, unlöslich in Alkohol. Löslich in Eisessig und in Ammoniak.

[Formel: NH_2; $Hg\cdot OH$; $Hg\cdot OH$]

2.4-Bis-hydroxymercuri-acetanilid $C_8H_9O_3NHg_2$ = $CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(Hg\cdot OH)_2$ *(S. 975)*. — Diacetat, 2.4-Bis-acetoxymercuri-acetanilid $CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(Hg\cdot O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus dem Diacetat des 2.4-Bis-hydroxymercuri-anilins bei 12stdg. Kochen mit Acetanhydrid (VECCHIOTTI, *G.* **44** II, 36). Liefert mit Brom in Acetanhydrid + Eisessig 2.4-Dibrom-acetanilid.

Anhydrid der α-[2.4-Bis-hydroxymercuri-anilino]-propionsäure $(C_9H_9O_3NHg_2)_x$ = $\left[HO\cdot Hg\cdot C_6H_3{<}{NH\cdot CH(CH_3) \atop Hg\text{———}O}{>}CO\right]_x$. *B.* Aus dem Diacetat der nachfolgenden Verbindung durch Kochen mit 1n-Natronlauge und Ansäuern der entstandenen Lösung (SCHOELLER, SCHRAUTH, GOLDACKER, *B.* **44**, 1307). — Amorph. Sehr hygroskopisch. Zersetzt sich bei 223° (korr.).

α-[2.4-Bis-hydroxymercuri-anilino]-propionsäureäthylester $C_{11}H_{15}O_4NHg_2 = CH_3\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot NH\cdot C_6H_3(Hg\cdot OH)_2$. — Dichlorid $C_{11}H_{13}O_2N(HgCl)_2$. *B.* Aus dem Diacetat und 2 Mol Natriumchlorid in wäßrig-alkoholischer Lösung (SCHOELLER, SCHRAUTH, GOLDACKER, *B.* **44**, 1307). Nadeln (aus Essigester + Petroläther). F: 131° (korr.). — Dibromid $C_{11}H_{13}O_2N(HgBr_2)$. *B.* analog dem Dichlorid (SCHOE., SCHR., G.). Farblose bis gelbliche Nadeln (aus Essigester + Petroläther). Schmilzt unscharf bei 128°. — Diacetat, α-[2.4-Bis-acetoxymercuri-anilino]-propionsäureäthylester $C_{11}H_{13}O_2N(Hg\cdot O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus α-Anilino-propionsäureäthylester und 2,1 Mol Quecksilberacetat in verd. Methanol, neben einem unlöslichen Polymeren (?) (SCHOE., SCHR., G., *B.* **44**, 1306). Blättchen (aus Methanol und etwas Essigsäure). F: 186° (korr.) bei raschem Erhitzen. Schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, löslich in 10%iger Essigsäure.

Anhydrid der α-[2.4-Bis-hydroxymercuri-anilino]-buttersäure $(C_{10}H_{11}O_3NHg_2)_x = \left[HO\cdot Hg\cdot C_6H_3{<}{\scriptstyle NH\cdot CH(C_2H_5)\atop Hg\text{———}O}{>}CO\right]_x$. *B.* Aus dem Diacetat der nachfolgenden Verbindung durch Kochen mit 1n-Natronlauge und Ansäuern der entstandenen Lösung mit verd. Schwefelsäure (SCHOELLER, SCHRAUTH, GOLDACKER, *B.* **44**, 1309). — Flocken. Wird gegen 200° gelbbraun und zersetzt sich bei 209° (korr.). Nimmt an der Luft 1 Mol Wasser auf.

α-[2.4-Bis-hydroxymercuri-anilino]-buttersäureäthylester $C_{12}H_{17}O_4NHg_2 = C_2H_5\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot NH\cdot C_6H_3(Hg\cdot OH)_2$. — Dichlorid $C_{12}H_{15}O_2N(HgCl)_2$. *B.* Aus dem Diacetat und Natriumchlorid in verd. Alkohol (SCHOELLER, SCHRAUTH, GOLDACKER, *B.* **44**, 1309). Nadeln (aus Essigester + Petroläther). F: 127° (korr.). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Dibromid $C_{12}H_{15}O_2N(HgBr)_2$. *B.* analog dem Chlorid (SCHOE., SCHR., G.). Nadeln. F: 127° (korr.). — Dijodid $C_{12}H_{15}O_2N(HgI)_2$. *B.* analog dem Dichlorid (SCHOE., SCHR., G.). Nadeln. F: 120° (korr.). — Diacetat, α-[2.4-Bis-acetoxymercuri-anilino]-buttersäureäthylester $C_{12}H_{15}O_2N(Hg\cdot O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus α-Anilino-buttersäureäthylester und 2,4 Mol Quecksilberacetat in verd. Methanol (SCHOE., SCHR., G., *B.* **44**, 1308). Stäbchen (aus Methanol). F: 154,5° (korr.). Leicht löslich in Chloroform, Methanol und Alkohol.

Anhydrid der α-[2.4-Bis-hydroxymercuri-anilino]-isovaleriansäure $(C_{11}H_{13}O_3NHg_2)_x = \left[HO\cdot Hg\cdot C_6H_3{<}{\scriptstyle NH\text{—}CH\cdot CH(CH_3)_2 \atop Hg\cdot O\cdot CO}\right]_x$. *B.* Aus dem Diacetat der nachfolgenden Verbindung durch Kochen mit verd. Natronlauge und Ansäuern der entstandenen Lösung mit verd. Schwefelsäure (SCHOELLER, SCHRAUTH, GOLDACKER, *B.* **44**, 1312). — Amorph, sehr hygroskopisch. Zersetzt sich bei 226° (korr.).

α-[2.4-Bis-hydroxymercuri-anilino]-isovaleriansäureäthylester $C_{13}H_{19}O_4NHg_2 = (CH_3)_2CH\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot NH\cdot C_6H_3(Hg\cdot OH)_2$. — Dichlorid $C_{13}H_{17}O_2N(HgCl)_2$. *B.* Aus dem Diacetat und Natriumchlorid in verd. Alkohol (SCHOELLER, SCHRAUTH, GOLDACKER, *B.* **44**, 1311). Mikroskopische Stäbchen (aus Essigester + Petroläther). F: 122° (korr.). — Dibromid $C_{13}H_{17}O_2N(HgBr)_2$. *B.* analog dem Dichlorid (SCHOE., SCHR., G., *B.* **44**, 1311). Existiert in 2 Formen. Beim Erhitzen einer Lösung in Essigester scheidet sich die amorphe Form aus; die krystallinische Form bleibt in Lösung und scheidet sich auf Zusatz von Petroläther in Nadeln aus. Die amorphe Form zersetzt sich bei 215°, die krystallinische schmilzt bei 135° (korr.). — Dijodid $C_{13}H_{17}O_2N(HgI)_2$. *B.* analog dem Dichlorid (SCHOE., SCHR., G., *B.* **44**, 1312). Gelbliche Nadeln (aus Essigester + Petroläther). F: 129° (korr.). — Diacetat, α-[2.4-Bis-acetoxymercuri-anilino]-isovaleriansäureäthylester $C_{13}H_{17}O_2N(Hg\cdot O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus α-Anilino-isovaleriansäureäthylester und 2,1 Mol Quecksilberacetat in verd. Methanol (SCHOE., SCHR., G., *B.* **44**, 1310). Nadeln (aus Methanol). F: 126° (korr.). Leicht löslich in Methanol, Alkohol und Chloroform.

2.3.4.6-Tetrakis-hydroxymercuri-acetanilid $C_8H_9O_5NHg_4$, s. nebenstehende Formel. — Tetraacetat, 2.3.4.6-Tetrakis-acetoxymercuri-acetanilid $CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H(Hg\cdot O\cdot CO\cdot CH_3)_4 + H_2O$. *B.* Durch Erhitzen von Acetanilid mit 4 Mol Quecksilberacetat auf 120° bis 150° (RAFFO, ROSSI, *C.* **1914** I, 1648; *G.* **44** I, 110). Amorph. Zersetzt sich oberhalb 195°. Bildet mit Wasser kolloide Lösungen; scheidet sich aus der wäßr. Lösung bei 80° aus und geht bei gewöhnlicher Temperatur wieder in Lösung. Wird aus der wäßr. Lösung durch Alkohol anscheinend krystallinisch gefällt. Elektrische Leitfähigkeit von Lösungen in Wasser und verd. Essigsäure: R., R., *G.* **45** I, 137. Liefert mit Brom und Kaliumbromid in Wasser 2.3.4.6-Tetrabrom-acetanilid (R., R., *C.* **1914** I, 1648; *G.* **44** I, 111).

(Formel: Benzolring mit $NH\cdot CO\cdot CH_3$; $HO\cdot Hg$; $Hg\cdot OH$; $Hg\cdot OH$; $Hg\cdot OH$)

Pentakis-hydroxymercuri-acetanilid $C_8H_9O_6NHg_5 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6(Hg\cdot OH)_5$. — Pentaacetat, Pentakis-acetoxymercuri-acetanilid $CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6(Hg\cdot O\cdot CO\cdot CH_3)_5$. *B.* Aus Acetanilid und 5 Mol Quecksilberacetat bei 115—145° (RAFFO, ROSSI, *C.*

1912 II, 2070; *G.* 42 II, 624). Nadeln mit $2H_2O$ (aus verd. Essigsäure). Bildet mit Wasser kolloide Lösungen; scheidet sich aus der konzentrierten wäßrigen Lösung bei 80° aus und geht beim Abkühlen wieder in Lösung. Elektrische Leitfähigkeit von Lösungen in Wasser und verd. Essigsäure: R., R., *G.* 45 I, 138.

2. Hydroxymercuri-derivate der Monoamine C_7H_9N.

1. ***Hydroxymercuri-derivate des 2-Amino-toluols*** $C_7H_9N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$.

Anhydrid der 6(?)-Hydroxymercuri-2-methyl-anilino-essigsäure $(C_9H_9O_2NHg)_x$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus dem Acetat der nachfolgenden Verbindung durch Verseifen mit verd. Natronlauge und Ansäuern der entstandenen Lösung mit verd. Schwefelsäure (SCHRAUTH, SCHOELLER, *B.* 45, 2815). — Flocken. Unlöslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln. Leicht löslich in Alkalien.

[Formel: CH_3; $\cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO$; $\cdot Hg$—O; (?); x]

6(?)-Hydroxymercuri-2-methyl-anilinoessigsäureäthylester $C_{11}H_{15}O_3NHg = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot Hg \cdot OH$. — Acetat, 6(?)-Acetoxymercuri-2-methyl-anilinoessigsäureäthylester $C_{11}H_{14}O_2N \cdot Hg \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus o-Toluidino-essigsäure-äthylester und 1 Mol Quecksilberacetat in Methanol (SCHRAUTH, SCHOELLER, *B.* 45, 2814). Nadeln (aus Essigester). F: 122,5° (korr.). Löslich in Methanol, Alkohol, Essigester, Chloroform und Aceton, unlöslich in Petroläther. Löslich in Ammoniak und in verd. Säuren.

5-Hydroxymercuri-2-amino-toluol, 4-Amino-3-methyl-phenyl-quecksilberhydroxyd C_7H_9ONHg, s. nebenstehende Formel. — Chlorid $C_7H_8N \cdot HgCl$. *B.* Aus dem Acetat durch Behandeln mit Natriumchlorid-Lösung (SCHRAUTH, SCHOELLER, *B.* 45, 2811). Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 178° (korr.). — Acetat, 5-Acetoxymercuri-2-amino-toluol $C_7H_8N \cdot Hg \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 3 Mol o-Toluidin und 1 Mol Quecksilberacetat in Methanol (SCHOE., SCHR., *B.* 45, 2812) oder verd. Alkohol (JACOBS, HEIDELBERGER, *J. biol. Chem.* 20, 519). Krystalle (aus Alkohol). F: 144—145° (Bad 140°); leicht löslich in heißem Wasser, schwer in Essigester (J., H.).

[Formel: CH_3; $\cdot NH_2$; $HO \cdot Hg \cdot$]

5-Hydroxymercuri-2-acetamino-toluol, 4-Acetamino-3-methyl-phenyl-quecksilberhydroxyd $C_9H_{11}O_2NHg = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot Hg \cdot OH$. — Acetat, 5-Acetoxymercuri-2-acetamino-toluol $C_9H_{10}ON \cdot Hg \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus Acet-o-toluidid und 0,9 Mol Quecksilberacetat in siedendem Wasser (SCHRAUTH, SCHOELLER, *B.* 45, 2813). Nadeln (aus 80%igem Alkohol). F: 233° (korr.). Gibt bei Behandlung mit Jod-Kaliumjodid-Lösung 5-Jod-2-acetamino-toluol.

5-Hydroxymercuri-2-diacetylamino-toluol, 4-Diacetylamino-3-methyl-phenyl-quecksilberhydroxyd $C_{11}H_{13}O_3NHg = (CH_3 \cdot CO)_2N \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot Hg \cdot OH$. — Chlorid, 5-Chlormercuri-2-diacetylamino-toluol $C_{11}H_{12}O_2N \cdot HgCl$. *B.* Durch Kochen des Chlorids des 5-Hydroxymercuri-2-amino-toluols mit Essigsäureanhydrid (SCHRAUTH, SCHOELLER, *B.* 45, 2812). Blättchen. F: 170° (korr.). Leicht löslich in absol. Alkohol.

3.5-Bis-hydroxymercuri-2-amino-toluol $C_7H_9O_2NHg_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus dem Diacetat (s. u.) beim Erwärmen mit überschüssiger verdünnter Natronlauge (SCHRAUTH, SCHOELLER, *B.* 45, 2810). — Nicht analysiert. Nadeln. Geht beim Erwärmen auf 100°, beim Aufbewahren über konz. Schwefelsäure im Vakuum oder beim Übergießen mit absol. Alkohol in die kanariengelbe Anhydroverbindung $(C_7H_7ONHg_2)_x$ über, die sich beim Erhitzen zersetzt, ohne zu schmelzen. — Diacetat, 3.5-Bis-acetoxymercuri-2-amino-toluol $C_7H_7N(Hg \cdot O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus o-Toluidin durch Einw. von 1 Mol oder besser von 2 Mol Quecksilberacetat in Methanol (SCHR., SCHOE., *B.* 45, 2809, 2811). Nadeln (aus Methanol). F: 228° (korr.; Zers.). Etwas löslich in heißem Methanol, unlöslich in anderen organischen Lösungsmitteln. Leicht löslich in verd. Säuren und in wäßr. Ammoniak.

[Formel: CH_3; $\cdot NH_2$; $HO \cdot Hg \cdot$; $\cdot Hg \cdot OH$]

3.5-Bis-hydroxymercuri-2-acetamino-toluol $C_9H_{11}O_3NHg_2 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_2(CH_3)(Hg \cdot OH)_2$. — Dichlorid $C_9H_9ON(HgCl)_2$. *B.* Aus dem Diacetat und Natriumchlorid-Lösung (SCHRAUTH, SCHOELLER, *B.* 45, 2811). Mikroskopische Nadeln. — Dibromid $C_9H_9ON(HgBr)_2$. *B.* analog dem Chlorid (SCHR., SCHOE.). Mikroskopische Nadeln. — Dijodid $C_9H_9ON(HgI)_2$. *B.* analog dem Chlorid (SCHR., SCHOE.). Flockiger Niederschlag; krystallisiert bei längerer Berührung mit der Mutterlauge. — Diacetat $C_9H_9ON(Hg \cdot O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Acetylierung von 3.5-Bis-acetoxymercuri-2-amino-toluol in Essigester (SCHR., SCHOE.). Feinkrystallinisch. F: ca. 240° (korr.). Unlöslich in organischen Lösungsmitteln, ziemlich leicht in heißem Wasser. Sehr leicht löslich in verd. Säuren und in Ammoniak.

4.6 - Bis - hydroxymercuri - 2 - methyl - anilinoessigsäureäthylester $C_{11}H_{15}O_4NHg_2$, s. nebenstehende Formel. — Diacetat, 4.6-Bis-acetoxymercuri-2-methyl-anilinoessigsäureäthylester $C_{11}H_{13}O_2N(Hg\cdot O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus o-Toluidinoessigsäureäthylester und 2 Mol Quecksilberacetat in Methanol (SCHRAUTH, SCHOELLER, *B.* **45**, 2815). Nadeln. F: 167° (korr.). Unlöslich in Essigester, schwer löslich in Alkohol. Sehr leicht löslich in Ammoniak. Wird durch heiße Alkalilauge verseift.

CH3; NH·CH2·CO2·C2H5; HO·Hg; Hg·OH

2. ***Hydroxymercuri-derivate des 3-Amino-toluols*** $C_7H_9N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH_2$.

4(oder 6)-Hydroxymercuri-3-acetamino-toluol, 4(oder 2)-Acetamino-2(oder 4)-methyl-phenyl]-quecksilberhydroxyd $C_9H_{11}O_2NHg = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot Hg\cdot OH$. — Acetat, 4(oder 6)-Acetoxymercuri-3-acetamino-toluol $C_9H_{10}ON\cdot Hg\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Acet-m-toluidid und 0,9 Mol Quecksilberacetat in siedendem Wasser (SCHRAUTH, SCHOELLER, *B.* **45**, 2814). Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 99°.

Anhydrid der 4(oder 6) - Hydroxymercuri - 3 - methyl - anilinoessigsäure $(C_9H_9O_2NHg)_x = \left[CH_3\cdot C_6H_3<{NH\cdot CH_2 \atop Hg\text{——}O}>CO\right]_x$. *B.* Aus dem Acetat der nachstehenden Verbindung durch Verseifen mit verd. Natronlauge und Ansäuern (SCHRAUTH, SCHOELLER, *B.* **45**, 2816). — Gelb.

4(oder 6)-Hydroxymercuri-3-methyl-anilinoessigsäureäthylester $C_{11}H_{15}O_3NHg = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot Hg\cdot OH$. — Acetat, 4(oder 6)-Acetoxymercuri-3-methyl-anilinoessigsäureäthylester $C_{11}H_{14}O_2N\cdot Hg\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus m-Toluidinoessigsäureäthylester und 1 Mol Quecksilberacetat in verd. Methanol (SCHRAUTH, SCHOELLER, *B.* **45**, 2816). Krystalle (aus Essigester + Petroläther). F: 127,5° (korr.).

4.6-Bis-hydroxymercuri-3-amino-toluol $C_7H_9O_2NHg_2$, s. nebenstehende Formel. — Diacetat, 4.6-Bis-acetoxymercuri-3-amino-toluol $C_7H_7N(Hg\cdot O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Bei der Umsetzung von m-Toluidin mit 1 Mol Quecksilberacetat in Methanol (SCHRAUTH, SCHOELLER, *B.* **45**, 2812). Krystalle (aus verd. Methanol). Schmilzt bei hoher Temperatur unter Zersetzung. Löslich in verd. Methanol und Alkohol, unlöslich in anderen organischen Lösungsmitteln. Leicht löslich in verd. Säuren, sehr leicht in Ammoniak. Gegen Ammoniumsulfid beständig.

CH3; HO·Hg; NH2; Hg·OH

4.6 - Bis - hydroxymercuri - 3 - acetamino - toluol $C_9H_{11}O_3NHg_2 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_2(CH_3)(Hg\cdot OH)_2$. — Diacetat, 4.6-Bis-acetoxymercuri-3-acetamino-toluol $C_9H_9ON(Hg\cdot O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Acetylierung von 4.6-Bis-acetoxymercuri-3-amino-toluol (SCHRAUTH, SCHOELLER, *B.* **45**, 2812). Unlöslich in organischen Lösungsmitteln, schwer löslich in heißem Wasser. Sehr leicht löslich in Ammoniak. — Gibt mit Jod-Kaliumjodid-Lösung 4.6-Dijod-3-acetamino-toluol.

2.4.6 - Tris - hydroxymercuri - 3 - amino - toluol $C_7H_9O_3NHg_3$, s. nebenstehende Formel. — Triacetat, 2.4.6-Tris-acetoxymercuri-3-amino-toluol $C_7H_6N(Hg\cdot O\cdot CO\cdot CH_3)_3$. *B.* Aus m-Toluidin und überschüssigem Quecksilberacetat in Methanol (SCHRAUTH, SCHOELLER, *B.* **45**, 2813). Hellgelbe mikroskopische Nadeln. Unlöslich in organischen Lösungsmitteln. Löslich in Ammoniak und Essigsäure.

CH3; HO·Hg; Hg·OH; NH2; Hg·OH

2.4.6 - Tris - hydroxymercuri - 3 - acetamino - toluol $C_9H_{11}O_4NHg_3 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H(CH_3)(Hg\cdot OH)_3$. — Triacetat, 2.4.6-Tris-acetoxymercuri-3-acetamino-toluol $C_9H_8ON(Hg\cdot O\cdot CO\cdot CH_3)_3$. *B.* Aus der vorangehenden Verbindung und siedendem Acetanhydrid (SCHRAUTH, SCHOELLER, *B.* **45**, 2813). Schweres Pulver. Unlöslich in organischen Lösungsmitteln, sehr leicht löslich in Wasser. Löslich in Ammoniak.

2.4.6-Tris-hydroxymercuri-3-methyl-anilinoessigsäureäthylester $C_{11}H_{15}O_5NHg_3 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H(CH_3)(Hg\cdot OH)_3$. — Triacetat, 2.4.6-Tris-acetoxymercuri-3-methyl-anilinoessigsäureäthylester $C_{11}H_{12}O_2N(Hg\cdot O\cdot CO\cdot CH_3)_3$. *B.* Aus m-Toluidinoessigsäureäthylester und 3 Mol Quecksilberacetat in Methanol (SCHRAUTH, SCHOELLER, *B.* **45**, 2816). Krystalle. F: ca. 185° (korr.). Schwer löslich in Methanol und Alkohol, unlöslich in anderen Lösungsmitteln. Leicht löslich in Ammoniak.

3. ***Hydroxymercuri - derivate des 4 - Amino - toluols*** $C_7H_9N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH_2$.

3 - Hydroxymercuri - 4-amino - toluol, [6 -Amino-3-methyl-phenyl]-quecksilberhydroxyd C_7H_9ONHg, s. nebenstehende Formel *(S. 975)*. Vgl. dazu VECCHIOTTI, *G.* **48** II, 81, 82.

CH3; Hg·OH; NH2

Anhydro - [3 - hydroxymercuri - 4 - acetamino - toluol] $(C_9H_9ONHg)_x$ = $\left[CH_3 \cdot C_6H_3 \langle {N \cdot CO \cdot CH_3 \atop Hg} \right]_x$. *B.* Aus Acet-p-toluidid und Quecksilberacetat in siedendem Wasser (SCHRAUTH, SCHOELLER, *B.* **45**, 2814). — Blättchen. F: 229° (korr.).

Anhydrid der 2-Hydroxymercuri-4-methyl-anilinoessigsäure $(C_9H_9O_2NHg)_x$ = $\left[CH_3 \cdot C_6H_3 < {NH \cdot CH_2 \atop Hg —— O} > CO\right]_x$. *B.* Durch Verseifen von 2-Acetoxymercuri-4-methyl-anilinoessigsäureäthylester mit verd. Natronlauge und Ansäuern mit verd. Schwefelsäure (SCHRAUTH, SCHOELLER, *B.* **45**, 2817). — Farblos, amorph.

2-Hydroxymercuri-4-methyl-anilinoessigsäureäthylester $C_{11}H_{15}O_3NHg = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot Hg \cdot OH$. — Acetat, 2-Acetoxymercuri-4-methyl-anilinoessigsäureäthylester $C_{13}H_{14}O_4N \cdot Hg \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus p-Toluidinoessigsäure-äthylester und Quecksilberacetat in Methanol (SCHRAUTH, SCHOELLER, *B.* **45**, 2817). Nadeln. F: 140° (korr.).

b) Hydroxymercuri-derivate der Monoamine $C_nH_{2n-11}N$.

2.4 - Bis - hydroxymercuri - naphthylamin - (1) $C_{10}H_9O_2NHg_2$, s. nebenstehende Formel. — Diacetat, 2.4-Bis-acetoxymercuri-naphthylamin-(1) $H_2N \cdot C_{10}H_5(Hg \cdot O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus α-Naphthylamin und Quecksilberacetat in wäßrig-alkoholischer Essigsäure (BRIEGER, SCHULEMANN, *J. pr.* [2] **89**, 141, 142). Farblose Krystalle. Wird durch Natronlauge schwach gelb gefärbt. Reagiert nur schwer mit Schwefelammonium und mit Alkalihalogeniden.

NH₂ · Hg·OH · Hg·OH

1 - Hydroxymercuri - naphthylamin - (2), [2-Amino-naphthyl-(1)]-quecksilberhydroxyd $C_{10}H_9ONHg$, s. nebenstehende Formel. — Acetat, 1-Acetoxymercuri-naphthylamin-(2) $C_{10}H_8N \cdot Hg \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus β-Naphthylamin und 1 Mol Quecksilberacetat in verd. Essigsäure (BRIEGER, SCHULEMANN, *J. pr.* [2] **89**, 140). Nicht ganz rein isoliert. Farblose Krystalle. Gibt mit stark verdünnter Natronlauge eine farblose Lösung; wird durch konz. Natronlauge gelb gefärbt, aber nicht gelöst. Reagiert lebhaft mit Schwefelammonium.

Hg·OH · NH₂

K. Hydroxymercuri-derivate der Amino-carbonsäuren.

Derivate der Benzoesäure $C_7H_6O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2H$.

5-Hydroxymercuri-2-amino-benzoesäure, 5-Hydroxymercuri-anthranilsäure $C_7H_7O_3NHg$, s. nebenstehende Formel.

CO₂H · NH₂ · HO·Hg

Anhydrid $(C_7H_5O_2NHg)_x$. *B.* Beim Einleiten von Dampf in eine wäßr. Suspension von 1 Mol Anthranilsäure und 1 Mol Quecksilberoxyd (SCHOELLER, HUETER, *B.* **47**, 1938). Durch Verseifung von 5-Acetoxymercuri-anthranilsäuremethylester mit verd. Natronlauge und Ansäuern (SCHOE., H., *B.* **47**, 1936). — Fast farbloser, flockiger Niederschlag. Zersetzt sich bei 212—214°. Sehr schwer löslich in organischen Lösungsmitteln. Leicht löslich in Ammoniak, Alkalien und Alkalicarbonat-Lösungen, in wäßr. Lösungen von Kaliumjodid, Kaliumcyanid und Natriumthiosulfat und in verd. Mineralsäuren. — Beim Auflösen in wäßr. Kaliumjodid-Lösung und Ansäuern mit verd. Schwefelsäure erhält man 5-Jodmercuri-anthranilsäure. Gibt mit Jod und Kaliumjodid in Wasser 5-Jod-anthranilsäure. Gibt mit Ammoniumsulfid erst beim Erhitzen oder bei längerem Aufbewahren Quecksilbersulfid.

Salze vom Typus $MeO_2C \cdot C_6H_3(NH_2) \cdot Hg \cdot OH$. *B.* Die Alkalisalze entstehen beim Auflösen des Anhydrids in verd. Alkalien (SCHOE., H., *B.* **47**, 1936). — $NaO_2C \cdot C_6H_3(NH_2) \cdot Hg \cdot OH$. Giftwirkung: MÜLLER, SCHOE., SCHRAUTH, *Bio. Z.* **33**, 387, 398. Verhalten gegen Ammoniumsulfid: M., SCHOE., SCHR., *Bio. Z.* **33**, 401, 406. — $Cu[O_2C \cdot C_6H_3(NH_2) \cdot Hg \cdot OH]_2$. Hellgrün, amorph (SCHOE., H., *B.* **47**, 1937).

5-Jodmercuri-anthranilsäure $HO_2C \cdot C_6H_3(NH_2) \cdot HgI$. *B.* Durch Auflösen des Anhydrids der 5-Hydroxymercuri-anthranilsäure (s. o.) in wäßr. Kaliumjodid-Lösung und

nachfolgendes Ansäuern mit verd. Schwefelsäure (SCHOELLER, HUETER, *B.* **47**, 1937). Sehr schwer löslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln, leicht in Alkalien. Wird durch verd. Säuren zersetzt.

5-Hydroxymercuri-2-amino-benzoesäuremethylester, 5-Hydroxymercuri-anthranilsäuremethylester $C_8H_9O_3NHg = H_2N\cdot C_6H_3(CO_2\cdot CH_3)\cdot Hg\cdot OH$. — Chlorid $C_8H_8O_2N\cdot HgCl$. *B.* Aus dem Acetat und Natriumchlorid in verd. Alkohol (SCHOELLER, HUETER, *B.* **47**, 1935). Prismen (aus Essigester + Petroläther). F: 184° (korr.). Sehr leicht löslich in Essigester. — Bromid $C_8H_8O_2N\cdot HgBr$. *B.* analog dem Chlorid (SCH., H., *B.* **47**, 1935). Nadeln (aus Wasser). F: 178° (unter Braunfärbung). — Jodid $C_8H_8O_2N\cdot HgI$. *B.* analog dem Chlorid (SCH., H., *B.* **47**, 1936). Nadeln (aus Alkohol). F: 173—174° (korr.) (unter Braunfärbung). — Acetat, 5-Acetoxymercuri-anthranilsäuremethylester $C_8H_8O_2N\cdot Hg\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Anthranilsäuremethylester und 1 Mol Quecksilberacetat in methylalkoholischer Essigsäure bei 50° (SCH., H., *B.* **47**, 1934). Aus N.5-Bis-acetoxymercuri-anthranilsäuremethylester (S. 583) und Anthranilsäuremethylester in methylalkoholischer Essigsäure bei 50° (SCH., H.). Nadeln (aus Methanol). F: 180—182° (korr.). Leicht löslich in siedendem Wasser und in heißem Methanol und Alkohol, schwerer in Benzol, Essigester und Aceton, sehr schwer in Chloroform und Petroläther. Leicht löslich in Ammoniak und in Eisessig.

Anhydrid der 5-Hydroxymercuri-2-methylamino-benzoesäure, Anhydrid der N-Methyl-5-hydroxymercuri-anthranilsäure $(C_8H_7O_2NHg)_x$. *B.* Aus N-Methyl-anthranilsäuremethylester und Quecksilberoxyd in heißer wäßriger Suspension (SCHOELLER, HUETER, *B.* **47**, 1942). Durch Verseifen von N-Methyl-5-acetoxymercuri-anthranilsäuremethylester mit verd. Natronlauge und nachfolgendes Ansäuern mit verd. Schwefelsäure (SCHOE., H., *B.* **47**, 1941; SCHOE., SCHRAUTH, D. R. P. 248291; *C.* **1912** II, 211; *Frdl.* **10**, 1278). — Grünlichgelb, amorph. Zersetzt sich bei ca. 203°, ohne zu schmelzen (SCHOE., H.). — Gibt beim Behandeln mit konzentrierter wäßriger Kaliumjodid-Lösung N-Methyl-5-jodmercuri-anthranilsäure $CH_3\cdot NH\cdot C_6H_3(CO_2H)\cdot HgI$ (unlöslich in organischen Lösungsmitteln, löslich in Alkalien) (SCHOE., H.).

5-Hydroxymercuri-2-methylamino-benzoesäuremethylester, N-Methyl-5-hydroxymercuri-anthranilsäuremethylester $C_9H_{11}O_3NHg = CH_3\cdot NH\cdot C_6H_3(CO_2\cdot CH_3)\cdot Hg\cdot OH$. — Chlorid $C_9H_{10}O_2N\cdot HgCl$. *B.* Aus dem Acetat und Natriumchlorid in verd. Alkohol (SCHOELLER, HUETER, *B.* **47**, 1941). Nadeln (aus Alkohol). F: 210—212° (unter Violettfärbung). — Bromid $C_9H_{10}O_2N\cdot HgBr$. *B.* analog dem Chlorid (SCHOE., H.). Nadeln (aus Essigester). F: 215° (unter Violettfärbung). — Jodid $C_9H_{10}O_2N\cdot HgI$. *B.* analog dem Chlorid (SCHOE., H., *B.* **47**, 1941). Nadeln (aus Essigester). F: 190—191° (Zers.). — Acetat, N-Methyl-5-acetoxymercuri-anthranilsäuremethylester $C_9H_{10}O_2N\cdot Hg\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus N-Methyl-anthranilsäuremethylester und Quecksilberacetat in Methanol (SCHOE., H., *B.* **47**, 1940) oder in verd. Essigsäure (SCHOE., SCHRAUTH, D.R.P. 248291; *C.* **1912** II, 211; *Frdl.* **10**, 1278). Nadeln (aus Methanol oder Alkohol). F: 200° (korr.; Zers.) (SCH., H.). Sehr leicht löslich in Chloroform und heißem Eisessig, schwer in kaltem Alkohol, Essigester, Aceton, Benzol und in siedendem Wasser (SCH., H.).

5-Hydroxymercuri-2-dimethylamino-benzoesäure, N.N-Dimethyl-5-hydroxymercuri-anthranilsäure $C_9H_{11}O_3NHg = (CH_3)_2N\cdot C_6H_3(CO_2H)\cdot Hg\cdot OH$. — Chlorid $C_9H_{10}O_2N\cdot HgCl$. *B.* Durch Verseifen von N.N-Dimethyl-5-acetoxymercuri-anthranilsäuremethylester (s. u.) mit verd. Natronlauge und nachfolgendes Ansäuern mit Salzsäure (SCHOELLER, HUETER, *B.* **47**, 1945). Prismatische Krystalle mit $1H_2O$ (aus Wasser). F: 175° (Zers.). Sehr leicht löslich in siedendem Wasser, schwer in organischen Lösungsmitteln. — Sulfat $(C_9H_{10}O_2N\cdot Hg)_2SO_4$. *B.* analog dem Chlorid (SCH., H., *B.* **47**, 1945). Nadeln mit $3H_2O$ (aus sehr verd. Alkohol). Zersetzt sich gegen 180°. Leicht löslich in heißem Wasser, fast unlöslich in organischen Lösungsmitteln.

5-Hydroxymercuri-2-dimethylamino-benzoesäuremethylester, N.N-Dimethyl-5-hydroxymercuri-anthranilsäuremethylester $C_{10}H_{13}O_3NHg = (CH_3)_2N\cdot C_6H_3(CO_2\cdot CH_3)\cdot Hg\cdot OH$. — Chlorid $C_{10}H_{12}O_2N\cdot HgCl$. *B.* Aus dem Acetat und Natriumchlorid in wäßr. Alkohol (SCHOELLER, HUETER, *B.* **47**, 1944). Das aus verd. Alkohol abgeschiedene Salz krystallisiert aus Methanol in Nadeln mit $1H_2O$, die bei längerer Berührung mit der Mutterlauge in wasserfreie Prismen übergehen. Schmilzt wasserfrei bei 162—163°. — Bromid $C_{10}H_{12}O_2N\cdot HgBr$. *B.* analog dem Chlorid (SCH., H.). Nadeln mit $1H_2O$ (aus Methanol). F: 164°. — Jodid $C_{10}H_{12}O_2N\cdot HgI$. *B.* analog dem Chlorid (SCH., H., *B.* **47**, 1944). Krystallisiert aus Methanol in Nadeln, die bei längerer Berührung mit der Mutterlauge in dicke Prismen übergehen. F: 159°. — Acetat, N.N-Dimethyl-5-acetoxymercuri-anthranilsäuremethylester $C_{10}H_{12}O_2N\cdot Hg\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus N.N-Dimethyl-anthranilsäuremethylester und 1 Mol Quecksilberacetat in Methanol (SCH., H., *B.* **47**, 1943). Prismen (aus Methanol). F: 134° (korr.). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

5-Hydroxymercuri-2-äthylamino-benzoesäuremethylester, N-Äthyl-5-hydroxymercuri-anthranilsäuremethylester $C_{10}H_{13}O_3NHg = C_2H_5 \cdot NH \cdot C_6H_3(CO_2 \cdot CH_3) \cdot Hg \cdot OH$. — Acetat, N-Äthyl-5-acetoxymercuri-anthranilsäuremethylester $C_{10}H_{12}O_2N \cdot Hg \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* analog der nachfolgenden Verbindung (SCHOELLER, HUETER, *B.* **47**, 1943). Nadeln (aus Alkohol). F: 189° (korr.) bei raschem Erhitzen.

5-Hydroxymercuri-2-äthylamino-benzoesäureäthylester, N-Äthyl-5-hydroxymercuri-anthranilsäureäthylester $C_{11}H_{15}O_3NHg = C_2H_5 \cdot NH \cdot C_6H_3(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot Hg \cdot OH$. — Acetat, N-Äthyl-5-acetoxymercuri-anthranilsäureäthylester $C_{11}H_{14}O_2N \cdot Hg \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus N-Äthyl-anthranilsäureäthylester und Quecksilberacetat in Methanol (SCHOELLER, HUETER, *B.* **47**, 1943). Nadeln (aus Methanol oder Alkohol). F: 178° (korr.; Zers.). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, schwer in siedendem Wasser.

5-Hydroxymercuri-2-acetamino-benzoesäure, N-Acetyl-5-hydroxymercuri-anthranilsäure $C_9H_9O_4NHg = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(CO_2H) \cdot Hg \cdot OH$.

Anhydrid $(C_9H_7O_3NHg)_x$. *B.* Beim Erhitzen von N-Acetyl-anthranilsäure mit Quecksilberacetat in essigsaurer Lösung (BAYER & Co., D.R.P. 231092; *C.* **1911** I, 602; *Frdl.* **10**, 1268; SCHRAUTH, SCHOELLER, D.R.P. 234054; *C.* **1911** I, 1566; *Frdl.* **10**, 1276). — Unlöslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln; leicht löslich in Alkalien (B. & Co.). — Wird durch Salzsäure in N-Acetyl-anthranilsäure und Quecksilberchlorid gespalten (B. & Co.).

Natriumsalz $CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(CO_2Na) \cdot Hg \cdot OH$. *B.* Beim Auflösen des Anhydrids in verd. Natronlauge (SCHR., SCHOE., D.R.P. 234054).

5-Hydroxymercuri-2-acetamino-benzoesäuremethylester, N-Acetyl-5-hydroxymercuri-anthranilsäuremethylester $C_{10}H_{11}O_4NHg = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(CO_2 \cdot CH_3) \cdot Hg \cdot OH$. — Chlorid $C_{10}H_{10}O_3N \cdot HgCl$. *B.* Aus dem Acetat und Natriumchlorid in verd. Alkohol (SCHOELLER, HUETER, *B.* **47**, 1946). Nadeln (aus Essigester). F: 245—246° (bei raschem Erhitzen). Löslich in siedendem Essigester, schwer löslich in anderen organischen Lösungsmitteln. — Acetat, N-Acetyl-5-acetoxymercuri-anthranilsäuremethylester $C_{10}H_{10}O_3N \cdot Hg \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus N-Acetyl-anthranilsäuremethylester und Quecksilberacetat bei 120—130° (SCH., H.). Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 212° (korr.). Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Äther und Petroläther.

5-Hydroxymercuri-2-hydroxymercuriamino-benzoesäuremethylester, N.5-Bis-hydroxymercuri-anthranilsäuremethylester $C_8H_9O_4NHg_2 = HO \cdot Hg \cdot NH \cdot C_6H_3(CO_2 \cdot CH_3) \cdot Hg \cdot OH$. — Diacetat, N.5-Bis-acetoxymercuri-anthranilsäuremethylester $CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot Hg \cdot NH \cdot C_6H_3(CO_2 \cdot CH_3) \cdot Hg \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus Anthranilsäuremethylester und Quecksilberacetat in ca. 80%igem Methanol bei 1½-stdg. Einw. (SCHOELLER, HUETER, *B.* **47**, 1932). Amorph. Enthält 1 Mol Wasser. Löslich in heißem Wasser und Alkohol, fast unlöslich in Aceton, Chloroform, Benzol und Petroläther. Löslich in Ammoniak und Eisessig. Zersetzt sich beim Erwärmen auf 75° im Vakuum. Gibt beim Erwärmen mit Eisessig und Methanol auf 50° 3.5-Bis-acetoxymercuri-anthranilsäuremethylester. Liefert mit Salzsäure das Chlorid des 5-Hydroxymercuri-anthranilsäuremethylesters. Spaltet in schwach ammoniakalischer Lösung bei Einw. von Schwefelwasserstoff 1 Atom Quecksilber als Sulfid ab. Gibt beim Erwärmen mit Anthranilsäuremethylester und Eisessig in Methanol 5-Acetoxymercuri-anthranilsäuremethylester.

Anhydrid der 3.5-Bis-hydroxymercuri-2-amino-benzoesäure (3.5-Bis-hydroxymercuri-anthranilsäure) $(C_7H_5O_3NHg_2)_x = \left[H_2N \cdot C_6H_2(Hg \cdot OH) < {CO \atop Hg} > O\right]_x$. *B.* Durch Verseifen von 3.5-Bis-acetoxymercuri-anthranilsäuremethylester mit verd. Natronlauge und nachfolgendes Ansäuern mit Schwefelsäure (SCHOELLER, HUETER, *B.* **47**, 1940). — Nicht rein erhalten. Schwach gelbgrüner amorpher Niederschlag. Unlöslich in allen indifferenten Lösungsmitteln.

3.5-Bis-hydroxymercuri-2-amino-benzoesäuremethylester, 3.5-Bis-hydroxymercuri-anthranilsäuremethylester $C_8H_9O_4NHg_2$, s. nebenstehende Formel. — Diacetat, 3.5-Bis-acetoxymercuri-anthranilsäuremethylester $C_8H_7O_2N(Hg \cdot O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Anthranilsäuremethylester und 2 Mol Quecksilberacetat in methylalkoholischer Essigsäure bei 50° (SCHOELLER, HUETER, *B.* **47**, 1939). Aus N.5-Bis-acetoxymercuri-anthranilsäuremethylester (s. o.) beim Erwärmen mit Eisessig und Methanol (SCH., H., *B.* **47**, 1934). Krystalle (aus Methanol und etwas Eisessig). F: 221—222° (korr.; Zers.). Löslich in organischen Lösungsmitteln außer Petroläther.

[Strukturformel: Benzolring mit $CO_2 \cdot CH_3$, NH_2, $Hg \cdot OH$, $HO \cdot Hg$]

6-Hydroxymercuri-3-acetamino-benzoesäure $C_9H_9O_4NHg$, s. nebenstehende Formel.

[Strukturformel: Benzolring mit CO_2H, $HO \cdot Hg$, $NH \cdot CO \cdot CH_3$]

Natriumsalz $CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(Hg \cdot OH) \cdot CO_2Na$. *B.* Beim Auflösen von 6-Chlormercuri-3-acetamino-benzoesäure (s. u.) in

Natronlauge (Vereinigte Chem. Werke, D.R.P. 264388; *C.* **1913** II, 1262; *Frdl.* **11,** 1114). Weißes Pulver. Löst sich in Wasser erst auf Zusatz von etwas Natronlauge. Giftwirkung und Verhalten im Organismus: BLUMENTHAL, OPPENHEIM, *Bio. Z.* **57,** 278; **65,** 463.

Chlorid, 6-Chlormercuri-3-acetamino-benzoesäure $C_9H_8O_3N \cdot HgCl$. *B.* Aus 3-Acetamino-benzoesäure durch Erhitzen des Quecksilbersalzes auf 150—175° oder durch Erhitzen mit Quecksilberoxyd auf 210—220° oder mit Quecksilberacetat auf 180° und nachfolgendes Behandeln mit Salzsäure (Vereinigte Chem. Werke, D.R.P. 264388; *C.* **1913** II, 1262; *Frdl.* **11,** 1114). Nadeln (aus Methanol). F: 240°. Löslich in Eisessig und in starker Salzsäure, namentlich beim Erwärmen. Leicht löslich in Alkalien.

6-Hydroxymercuri-3-benzamino-benzoesäure $C_{14}H_{11}O_4NHg = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(CO_2H) \cdot Hg \cdot OH$. — Chlorid, 6-Chlormercuri-3-benzamino-benzoesäure $C_{14}H_{10}O_3N \cdot HgCl$. *B.* Durch Erhitzen von 3-benzamino-benzoesaurem Natrium mit Quecksilberacetat auf 180° und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Salzsäure (Vereinigte Chem. Werke, D.R.P. 264388; *C.* **1913** II, 1262; *Frdl.* **11,** 1114). Krystallinisch. F: ca. 220° (Zers.). Leicht löslich in Natronlauge unter Bildung eines in heißem Wasser leicht löslichen Natriumsalzes.

Anhydrid der 3-Hydroxymercuri-4-amino-benzoesäure $(C_7H_5O_2NHg)_x$. *B.* Durch Verseifen von 3-Acetoxymercuri-4-amino-benzoesäureäthylester (SCHOELLER, SCHRAUTH, LIESE, *B.* **52,** 1785) oder 3-Acetoxymercuri-4-amino-benzoesäureisobutylester (SCHOE., SCHR., D.R.P. 248291; *C.* **1912** II, 211; *Frdl.* **10,** 1278) mit verd. Natronlauge und nachfolgendes Ansäuern mit Schwefelsäure. — Flockiger Niederschlag. Sehr schwer löslich in organischen Lösungsmitteln. Löslich in Alkalien und Ammoniak sowie in wäßr. Lösungen von Natriumthiosulfat, Kaliumchlorid und Kaliumjodid. — Gibt mit Ammoniumsulfid erst beim Erhitzen Quecksilbersulfid.

3-Hydroxymercuri-4-amino-benzoesäureäthylester $C_9H_{11}O_3NHg$, s. nebenstehende Formel. — Chlorid $C_9H_{10}O_2N \cdot HgCl$. *B.* Aus 3-Acetoxymercuri-4-amino- oder 3-Acetoxymercuri-4-acetoxymercuriamino-benzoesäureäthylester und Natriumchlorid in wäßrig-methylalkoholischer Essigsäure (SCHOELLER, SCHRAUTH, LIESE, *B.* **52,** 1781, 1785). Prismen (aus Wasser oder aus Essigester + Petroläther). F: 223° (unkorr.). Schwer löslich in organischen Lösungsmitteln. — Acetat, 3-Acetoxymercuri-4-amino-benzoesäureäthylester $C_9H_{10}O_2N \cdot Hg \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Neben viel 3.5-Bis-acetoxymercuri-4-amino-benzoesäureäthylester aus 4-Amino-benzoesäureäthylester und 1 Mol Quecksilberacetat in Eisessig-Lösung oder beim Erhitzen ohne Lösungsmittel auf 130—160° (SCHOE., SCHR., L., *B.* **52,** 1783, 1784). Aus dem Diacetat des N.N'-Quecksilber-bis-[3-acetoxymercuri-4-amino-benzoesäureäthylesters] (s. u.) beim Kochen mit Methanol (SCHOE., SCHR., L., *B.* **52,** 1782). Krystalle (aus verd. Methanol). Schmilzt unvollständig bei 182°, erstarrt wieder und schmilzt erneut bei 228° (unkorr.). Löslich in Methanol, Essigester und Chloroform, schwer löslich in Wasser, sehr schwer in Äther und Petroläther. Löslich in verd. Essigsäure. Gibt mit Ammoniumsulfid ein gelbes Sulfid, das bei längerem Kochen Quecksilbersulfid abspaltet.

$CO_2 \cdot C_2H_5$ / Hg·OH / NH_2 (Formel)

3-Hydroxymercuri-4-amino-benzoesäureisobutylester $C_{11}H_{15}O_3NHg = HO \cdot Hg \cdot C_6H_3(NH_2) \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. — Acetat, 3-Acetoxymercuri-4-amino-benzoesäure-isobutylester $C_{11}H_{14}O_2N \cdot Hg \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Amino-benzoesäureisobutylester und Quecksilberacetat in Methanol (SCHOELLER, SCHRAUTH, D.R.P. 248291; *C.* **1912** II, 211; *Frdl.* **10,** 1278). Krystalle. Zersetzt sich bei 208°. Ziemlich schwer löslich in organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser. Leicht löslich in verd. Säuren.

3-Hydroxymercuri-4-hydroxymercuriamino-benzoesäureäthylester $C_9H_{11}O_4NHg_2 = HO \cdot Hg \cdot NH \cdot C_6H_3(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot Hg \cdot OH$. — Diacetat, 3-Acetoxymercuri-4-acetoxymercuriamino-benzoesäureäthylester $CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot Hg \cdot NH \cdot C_6H_3(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot Hg \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Amino-benzoesäureäthylester und 2 Mol Quecksilberacetat in Methanol (SCHOELLER, SCHRAUTH, LIESE, *B.* **52,** 1780). Beim Kochen der nachfolgenden Verbindung mit Methanol (SCHOE., SCHR., L., *B.* **52,** 1782). Blaßgelb, amorph. F: ca. 245° (unkorr.). Unlöslich in organischen Lösungsmitteln. Löslich in Ammoniak, Mineralsäuren und Eisessig unter Zersetzung. Gibt mit Natriumchlorid und wäßrig-methylalkoholischer Essigsäure das Chlorid des 3-Hydroxymercuri-4-amino-benzoesäureäthylesters. Geht beim Erwärmen mit Eisessig in 3.5-Bis-acetoxymercuri-4-amino-benzoesäureäthylester über.

N.N'-Quecksilber-bis-[3-hydroxymercuri-4-amino-benzoesäureäthylester] $C_{18}H_{20}O_6N_2Hg_3 = Hg[NH \cdot C_6H_3(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot Hg \cdot OH]_2$. — Tetraacetat, Diacetat des N.N'-Quecksilber-bis-[3-acetoxymercuri-4-amino-benzoesäureäthylesters] $Hg[NH \cdot C_6H_3(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot Hg \cdot O \cdot CO \cdot CH_3]_2 + 2CH_3 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 4-Amino-benzoesäureäthylester und 1 Mol Quecksilberacetat in Methanol + Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur (SCHOELLER, SCHRAUTH, LIESE, *B.* **52,** 1781). Krystalle. Schmilzt bei 230—240°. Schwer

löslich in Aceton, Essigester und Methanol, unlöslich in anderen organischen Lösungsmitteln. Löslich in Ammoniak und in Säuren unter Zersetzung. Gibt beim Kochen mit Methanol 3-Acetoxymercuri-4-acetoxymercuriamino-benzoesäureäthylester und 3-Acetoxymercuri-4-amino-benzoesäureäthylester. Liefert beim Erhitzen mit Eisessig 3-Acetoxymercuri-4-amino-benzoesäureäthylester und 3.5-Bis-acetoxymercuri-4-amino-benzoesäureäthylester.

3.5-Bis-hydroxymercuri-4-amino-benzoesäureäthylester $C_9H_{11}O_4NHg_2$, s. nebenstehende Formel. — Dichlorid $C_9H_9O_2N(HgCl)_2$. *B.* Aus dem Diacetat (s. u.) durch Auflösen in heißem Methanol + Eisessig und Fällen mit Natriumchlorid-Lösung (SCHOELLER, SCHRAUTH, LIESE, *B.* **52**, 1787). Nadeln. F: 270° (unkorr.). Schwer löslich in Essigester, leicht in Aceton. — Diacetat, 3.5-Bis-acetoxymercuri-4-amino-benzoesäureäthylester $C_9H_9O_2N(Hg\cdot O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 4-Amino-benzoesäureäthylester und 2 Mol Quecksilberacetat in Eisessig (SCHOE., SCHR., L., *B.* **52**, 1786). Aus 3-Acetoxymercuri-4-acetoxymercuriamino-benzoesäureäthylester (S. 584) beim Erwärmen mit Eisessig (SCHOE., SCHR., L., *B.* **52**, 1781). Nadeln (aus Essigester). F: 255—257° (unkorr.). Schwer löslich in organischen Lösungsmitteln.

3.5-Bis-hydroxymercuri-4-acetamino-benzoesäureäthylester $C_{11}H_{13}O_5NHg_2 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_2(CO_2\cdot C_2H_5)(Hg\cdot OH)_2$. — Diacetat, 3.5-Bis-acetoxymercuri-4-acetamino-benzoesäureäthylester $C_{11}H_{11}O_3N(Hg\cdot O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Erwärmen von 3.5-Bis-acetoxymercuri-4-amino-benzoesäureäthylester mit Essigsäureanhydrid und Eisessig (SCHOELLER, SCHRAUTH, LIESE, *B.* **52**, 1786). Nadeln (aus Essigsäure). F: 247° (unkorr.).

L. Hydroxymercuri-derivate der Amino-sulfonsäuren.

3-Hydroxymercuri-4-amino-naphthalin-sulfonsäure-(1), 2-Hydroxymercuri-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(4) $C_{10}H_9O_4NSHg$, s. nebenstehende Formel. — Natriumsalz $NaO_3S\cdot C_{10}H_5(NH_2)\cdot Hg\cdot OH$. *B.* Aus dem Acetat (s. u.) durch Erwärmen mit Natronlauge (BRIEGER, SCHULEMANN, *J. pr.* [2] **89**, 152). Krystalle. Wird beim Trocknen gelb, beim Behandeln mit Wasser wieder farblos. — Acetat, 3-Acetoxymercuri-4-amino-naphthalin-sulfonsäure-(1) $HO_3S\cdot C_{10}H_5(NH_2)\cdot Hg\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus naphthionsaurem Natrium und Quecksilberacetat in siedendem Wasser (B., SCH., *J. pr.* [2] **89**, 151). Krystalle. Reagiert mit Schwefelammonium anfangs nur schwach, nach einiger Zeit stärker.

6.8-Bis-hydroxymercuri-5-amino-naphthalin-sulfonsäure-(1), 2.4-Bis-hydroxymercuri-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(5) $C_{10}H_9O_5NSHg_2$, s. nebenstehende Formel. — Diacetat, 6.8-Bis-acetoxymercuri-5-amino-naphthalin-sulfonsäure-(1)(?) $HO_3S\cdot C_{10}H_4(NH_2)(Hg\cdot O\cdot CO\cdot CH_3)_2$(?). *B.* Aus 5-Amino-naphthalin-sulfonsäure-(1) und Quecksilberacetat in essigsaurer Lösung (BRIEGER, SCHULEMANN, *J. pr.* [2] **89**, 153). Nicht ganz rein isoliert. Gelbe Krystalle (aus Eisessig). Gibt mit Natronlauge eine dunkelgelbe Lösung, die beim Aufbewahren Quecksilberoxydul ausscheidet. Reagiert nicht mit Schwefelammonium.

5-Hydroxymercuri-6-amino-naphthalin-sulfonsäure-(2), 1-Hydroxymercuri-naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(6) $C_{10}H_9O_4NSHg$, s. nebenstehende Formel. — Natriumsalz $NaO_3S\cdot C_{10}H_5(NH_2)\cdot Hg\cdot OH + H_2O$ (nach dem Trocknen über Phosphorpentoxyd). *B.* Aus dem Natriumsalz der Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(6) durch Kochen mit wäßr. Quecksilberacetat-Lösung und Versetzen des heißen Reaktionsgemisches mit überschüssiger Natronlauge (BRIEGER, SCHULEMANN, *J. pr.* [2] **89**, 147; vgl. GADAMER, *Z. ang. Ch.* **26**, 629). Farblose Krystalle. Löslich in Wasser und verd. Alkohol und in verd. Alkalien. Reagiert nicht mit Schwefelammonium.

Natriumsalz der Anhydroverbindung $NaO_3S\cdot C_{10}H_5\langle{}^{Hg}_{NH}$(?). *B.* Man kocht das Natriumsalz der Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(6) mit wäßr. Quecksilberacetat-Lösung, versetzt das heiße Reaktionsgemisch tropfenweise mit Natronlauge, bis Lösung erfolgt, kühlt etwas ab und fällt mit Alkohol (BR., SCH., *J. pr.* [2] **89**, 146; vgl. G.). Gelbes Pulver. Löslich in Wasser mit gelber Farbe.

M. Hydroxymercuri-derivate der Azo-Verbindungen.

[4-Hydroxymercuri-benzol]-⟨1 azo 4⟩-phenol, 4′-Hydroxymercuri-4-oxy-azobenzol $C_{12}H_{10}O_2N_2Hg = HO\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot Hg\cdot OH$. — Acetat $C_{12}H_9ON_2Hg\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus diazotiertem [4-Amino-phenyl]-quecksilberacetat und Phenol in alkal. Lösung (JACOBS, HEIDELBERGER, *J. biol. Chem.* **20**, 516). Orangefarbene Krystalle (aus Eisessig). F: 218° bis 219° (korr.).

[4-Hydroxymercuri-benzol]-⟨1 azo 4⟩-resorcin, 4′-Hydroxymercuri-2.4-dioxy-azobenzol $C_{12}H_{10}O_3N_2Hg = (HO)_2C_6H_3\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot Hg\cdot OH$. — Acetat $C_{12}H_9O_2N_2\cdot Hg\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus diazotiertem [4-Amino-phenyl]-quecksilberacetat und Resorcin in alkal. Lösung (JACOBS, HEIDELBERGER, *J. biol. Chem.* **20**, 517). Dunkelbraunes Pulver. Zersetzt sich bei 190—195°. Löslich in Schwefelsäure und in verd. Alkali mit orangebrauner Farbe.

[4-Hydroxymercuri-benzol]-⟨1 azo 4⟩-[N.N-dimethyl-anilin], 4′-Hydroxymercuri-4-dimethylamino-azobenzol $C_{14}H_{15}ON_3Hg = (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot Hg\cdot OH$. — Acetat $C_{14}H_{14}N_3\cdot Hg\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus diazotiertem [4-Amino-phenyl]-quecksilberacetat und Dimethylanilin in Essigsäure (JACOBS, HEIDELBERGER, *J. biol. Chem.* **20**, 516). Ziegelrote Krystalle mit violettem Reflex (aus Amylalkohol). F: 215° (unkorr.). Löslich in Eisessig, schwer löslich in anderen Lösungsmitteln. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rotbraun und fluoresciert grün.

[4-Hydroxymercuri-benzol]-⟨1 azo 4⟩-[N.N-diäthyl-anilin], 4′-Hydroxymercuri-4-diäthylamino-azobenzol $C_{16}H_{19}ON_3Hg = (C_2H_5)_2N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot Hg\cdot OH$. — Acetat $C_{16}H_{18}N_3\cdot Hg\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* analog der vorangehenden Verbindung (JACOBS, HEIDELBERGER, *J. biol. Chem.* **20**, 516). Orangebraune Tafeln (aus absol. Alkohol). F: 154.5° (korr.). Leichter löslich als die vorangehende Verbindung.

[4-Hydroxymercuri-benzol]-⟨1 azo 2⟩-[naphthyl-amin-(1)-sulfonsäure-(5)] $C_{16}H_{13}O_4N_3SHg$, s. nebenstehende Formel. — Acetat $C_{16}H_{12}O_3N_3S\cdot Hg\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus diazotiertem [4-Amino-phenyl]-quecksilberacetat und Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(5) in Gegenwart von Natriumacetat (JACOBS, HEIDELBERGER, *J. biol. Chem.* **20**, 517). Braunschwarzes mikrokrystallinisches Pulver. Zersetzt sich bei 280°. Löslich in Schwefelsäure mit orangeroter, in verd. Natronlauge mit kastanienbrauner Farbe.

NH₂ ; ·N:N·⟨ ⟩·Hg·OH ; HO₃S

[5-Hydroxymercuri-toluol]-⟨2 azo 4⟩-phenol, 4-Hydroxymercuri-4′-oxy-2-methyl-azobenzol $C_{13}H_{12}O_2N_2Hg$, s. nebenstehende Formel. — Acetat $C_{13}H_{11}ON_2\cdot Hg\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus diazotiertem 4-Amino-3-methyl-phenylquecksilberacetat und Phenol in alkal. Lösung (JACOBS, HEIDELBERGER, *J. biol. Chem.* **20**, 520). Krystalle (aus 85%igem Alkohol). F: 205° (korr.) bei raschem Erhitzen.

CH₃ ; HO·⟨ ⟩·N:N·⟨ ⟩·Hg·OH

N. Hydroxymercuri-derivate der Oxy-azo-Verbindungen.

3′.5′-Bis-hydroxymercuri-4′-oxy-2-methyl-azobenzol-arsonsäure-(4) $C_{13}H_{13}O_6N_2AsHg_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4′-Oxy-2-methyl-azobenzol-arsonsäure-(4) (S. 498) durch Erhitzen mit überschüssigem Quecksilberacetat in Wasser auf 100°, Kochen mit 10%iger Natronlauge und Ansäuern mit Essigsäure (WELLCOME, BARROWCLIFF, Engl. Pat. 12472 [1908]). — Scharlachrot, amorph. Unlöslich in organischen Lösungsmitteln und in Wasser. — $Na_3C_{13}H_{10}O_6N_2AsHg_2$. Leicht löslich in Wasser.

HO·Hg ; CH₃ ; HO·⟨ ⟩·N:N·⟨ ⟩·AsO₃H₂ ; HO·Hg

O. Hydroxymercuri-derivate der Oxy-arsonsäuren.

6-Nitro-2-hydroxymercuri-phenol-arsonsäure-(4), 5-Nitro-3-hydroxymercuri-4-oxy-phenylarsonsäure $C_6H_6O_7NAsHg$, s. nebenstehende Formel. — Acetat, 5-Nitro-3-acetoxymercuri-4-oxy-phenylarsonsäure $H_2O_3As \cdot C_6H_2(NO_2)(OH) \cdot Hg \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. STIEGLITZ, KHARASCH, HANKE, *Am. Soc.* **43**, 1191. *B.* Aus 3-Nitro-4-oxy-phenylarsonsäure in verd. Natronlauge und Quecksilberacetat auf dem Wasserbad (RAIZISS, KOLMER, GAVRON, *J. biol. Chem.* **40**, 536; vgl. MASCHMANN, *B.* **59**, 215). Gelbes Pulver. Unlöslich in Alkohol, Äther, Aceton und Eisessig, löslich in verd. Natronlauge (R., K., G.). Pharmakologisches Verhalten: R., K., G., *J. biol. Chem.* **40**, 542.

(Formel: OH; O_2N·[Ring]·Hg·OH; AsO_3H_2)

2.6-Bis-hydroxymercuri-phenol-arsonsäure-(4), 3.5-Bis-hydroxymercuri-4-oxy-phenylarsonsäure $C_6H_7O_6AsHg_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen von 4-Oxy-phenylarsonsäure mit Quecksilberacetat und Wasser auf 100°, Kochen des Reaktionsprodukts mit 10%iger Natronlauge und Ansäuern mit Essigsäure (WELLCOME, BARROWCLIFF, Engl. Pat. 12472 [1908]). — Krystalle. Unlöslich in Wasser und den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. — $Na_3C_6H_4O_6AsHg_2 + 5H_2O$. Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser.

(Formel: OH; HO·Hg·[Ring]·Hg·OH; AsO_3H_2)

Dichlorid $H_2O_3As \cdot C_6H_2(OH)(HgCl)_2$. *B.* Aus dem Trinatriumsalz der 3.5-Bis-hydroxymercuri-4-oxy-phenylarsonsäure durch Umsetzen mit Natriumchlorid und Salzsäure (W., B., Engl. Pat. 12472 [1908]). Krystallinisch.

3-Hydroxymercuri-2-oxy-toluol-arsonsäure-(5), 5-Hydroxymercuri-4-oxy-3-methyl-phenylarsonsäure $C_7H_9O_6AsHg$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus dem Natriumsalz der 4-Oxy-3-methyl-phenylarsonsäure durch Erhitzen mit Quecksilberacetat und Wasser auf 100°, Kochen des Reaktionsprodukts mit 10%iger Natronlauge und Ansäuern mit Essigsäure (WELLCOME, BARROWCLIFF, Engl. Pat. 12472 [1908]). — Krystalle. Unlöslich in Wasser und den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln (W., B.). — Gibt bei der Reduktion mit formaldehydsulfoxylsaurem Natrium 3.3′-Quecksilber-bis-[2-oxy-toluol-arsonsäure-(5)] (S. 562) (Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 255030; *C.* **1913** I, 353; *Frdl.* **11**, 1118). — $Na_3C_7H_6O_6AsHg + 8H_2O$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser (W., B.).

(Formel: CH_3; [Ring]·OH; H_2O_3As·[Ring]·Hg·OH)

P. Hydroxymercuri-derivate der Arsonsäuren der Oxy-carbonsäuren.

x-Hydroxymercuri-salicylsäure-arsonsäure-(5), x-Hydroxymercuri-4-oxy-3-carboxy-phenylarsonsäure $C_7H_7O_7AsHg = H_2O_3As \cdot C_6H_2(OH)(CO_2H) \cdot Hg \cdot OH$. *B.* Beim Kochen von Salicylsäure-arsonsäure-(5) mit Quecksilberoxyd und Wasser (Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 255030; *C.* **1913** I, 353; *Frdl.* **11**, 1116). — Weißes Pulver. — Gibt bei der Reduktion mit formaldehydsulfoxylsaurem Natrium x.x′-Quecksilber-bis-[salicylsäure-arsonsäure-(5)] (S. 562).

Q. Hydroxymercuri-derivate der Amino-arsonsäuren.

2-Hydroxymercuri-1-amino-benzol-arsonsäure-(4), 3-Hydroxymercuri-4-amino-phenylarsonsäure $C_6H_8O_4NAsHg$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben 3.5-Bis-hydroxymercuri-4-amino-phenylarsonsäure beim Erhitzen von arsanilsaurem Natrium mit Quecksilberacetat und Wasser auf 100°, Kochen des Reaktionsprodukts mit 10%iger Natronlauge und nachfolgenden Ansäuern mit Essigsäure (WELLCOME, BARROWCLIFF, Engl. Pat. 12472 [1908]). — Tafeln. Unlöslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln. — $Na_2C_6H_6O_4NAsHg + 14H_2O$. Krystalle. Leicht löslich in Wasser.

(Formel: NH_2; [Ring]·Hg·OH; AsO_3H_2)

5 - Brom - 3 - hydroxymercuri - 4 - amino - phenylarsonsäure $C_6H_7O_4NBrAsHg$, s. nebenstehende Formel. — Acetat, 5-Brom-3-acetoxymercuri-4-amino-phenylarsonsäure $H_2O_3As\cdot C_6H_2Br(NH_2)\cdot Hg\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Natriumsalz der 3-Brom-4-amino-phenylarsonsäure und Quecksilberacetat in Wasser bei 100° (RAIZISS, KOLMER, GAVRON, *J. biol. Chem.* **40**, 541; vgl. MASCHMANN, *B.* **59**, 214). Weißes Pulver. Unlöslich in organischen Lösungsmitteln; löslich in $10^0/_0$iger Salzsäure, heißem Eisessig und verd. Natronlauge (R., K., G.). Pharmakologisches Verhalten: R., K., G., *J. biol. Chem.* **40**, 543.

(Formel: NH_2 / Br· ⬡ ·Hg·OH / AsO_3H_2)

5-Brom-3-hydroxymercuri-4-oxalamino-phenylarsonsäure $C_8H_7O_7NBrAsHg$ = $H_2O_3As\cdot C_6H_2Br(NH\cdot CO\cdot CO_2H)\cdot Hg\cdot OH$. — Acetat, 5-Brom-3-acetoxymercuri-4-oxalamino-phenylarsonsäure $H_2O_3As\cdot C_6H_2Br(NH\cdot CO\cdot CO_2H)\cdot Hg\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Natriumsalz der (nicht näher beschriebenen) 3-Brom-4-oxalamino-phenylarsonsäure und Quecksilberacetat in Wasser bei 100° (RAIZISS, KOLMER, GAVRON, *J. biol. Chem.* **40**, 541; vgl. dazu MASCHMANN, *B.* **59**, 214). Weißes Pulver. Unlöslich in organischen Lösungsmitteln, löslich in sehr verd. Natronlauge (R., K., G.). Wird durch verd. Natronlauge allmählich zersetzt (R., K., G.). Pharmakologisches Verhalten: R., K., G.

2.6 - Bis - hydroxymercuri - 1 - amino - benzol - arsonsäure - (4), 3.5 - Bis - hydroxymercuri - 4 - amino - phenylarsonsäure $C_6H_8O_5NAsHg_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben 3-Hydroxymercuri-4-amino-phenylarsonsäure beim Erhitzen von arsanilsaurem Natrium mit Quecksilberacetat und Wasser auf 100°, Kochen des Reaktionsprodukts mit $10^0/_0$iger Natronlauge und nachfolgenden Ansäuern mit Essigsäure (WELLCOME, BARROWCLIFF, Engl. Pat. 12472 [1908]). — Tafeln. — $Na_2C_6H_6O_5NAsHg_2 + 4H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser.

(Formel: NH_2 / HO·Hg· ⬡ ·Hg·OH / AsO_3H_2)

3-Hydroxymercuri-2-amino-toluol-arsonsäure-(5), 5-Hydroxymercuri - 4 - amino - 3 - methyl - phenylarsonsäure $C_7H_{10}O_4NAsHg$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus dem Natriumsalz der 4-Amino-3-methyl-phenylarsonsäure durch Erhitzen mit Quecksilberacetat und Wasser auf 100°, Kochen des Reaktionsprodukts mit $10^0/_0$iger Natronlauge und nachfolgendes Ansäuern mit Essigsäure (WELLCOME, BARROWCLIFF, Engl. Pat. 12472 [1908]). — Krystalle. Unlöslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln. Löslich in Alkalien. — $NaC_7H_9O_4NAsHg + 3,5H_2O$. Schwer löslich in Wasser. — $Na_2C_7H_8O_4NAsHg + 9H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Sehr leicht löslich in Wasser.

(Formel: CH_3 / ⬡ ·NH_2 / H_2O_3As· ·Hg·OH)

R. Hydroxymercuri-derivate der Arsonsäuren der Oxy-amine.

2 - Hydroxymercuri - 3.5 - bis - acetamino - 4 - oxy-phenylarsonsäure $C_{10}H_{13}O_7N_2AsHg$, s. nebenstehende Formel. — Chlorid, 2-Chlormercuri-3.5-bis-acetamino-4-oxy-phenylarsonsäure $(CH_3\cdot CO\cdot NH)_2C_6H(OH)(AsO_3H_2)\cdot HgCl$. *B.* Durch Behandeln von 3.5-Bis-acetamino-4-oxy-phenylarsonsäure mit Quecksilberacetat in verd. Essigsäure bei gewöhnlicher Temperatur, Auflösen des entstandenen Acetats in verd. Natronlauge und Ansäuern mit Salzsäure (MASCHMANN, *B.* **59**, 216; vgl. RAIZISS, KOLMER, GAVRON, *J. biol. Chem.* **40**, 540). Krystalle. F: 234° (unkorr.) (M.). Löslich in Alkalien und Ammoniak (M.). Gibt mit Schwefelammonium erst beim Kochen Quecksilbersulfid (M.).

(Formel: OH / $CH_3\cdot CO\cdot NH$· ⬡ ·$NH\cdot CO\cdot CH_3$ / ·Hg·OH / AsO_3H_2)

XXXVI. C-Lithium-Verbindungen.

Lithiumphenyl C_6H_5Li. *B.* Aus Quecksilberdiphenyl und Lithium oder Lithiumäthyl in Benzol (SCHLENK, HOLTZ, *B.* **50**, 273). — Farbloses mikrokrystallinisches Pulver. Unlöslich in indifferenten Lösungsmitteln. — Verbrennt an der Luft mit gelber Flamme. Reagiert sehr heftig mit Wasser. Wird durch Benzol nicht verändert.

XXXVII. C-Natrium-Verbindungen.

Natriumphenyl C_6H_5Na *(vgl. Hptw. Bd. V, S. 197). B.* Aus Quecksilberdiphenyl und Natrium in Benzol oder Ligroin unter Luftabschluß (ACREE, *Am.* **29**, 589; SCHLENK, HOLTZ, *B.* **50**, 268). Bei der Einw. von Natriumäthyl (bezw. Quecksilberdiäthyl + Natrium, Quecksilberdiisoamyl + Natrium oder Zinkdiäthyl + Natrium) auf Benzol (SCHORIGIN, *B.* **41**, 2725, 2726; **43**, 1939). — Farbloses oder gelbliches Pulver. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen; unlöslich in indifferenten Lösungsmitteln (SCHLE., Ho.). — Verbrennt an der Luft mit leuchtender Flamme (SCHLE., Ho.). Gibt mit Kohlenoxyd Benzophenon, Triphenylcarbinol, Benzoesäure und höher siedende Öle (SCHLUBACH, *B.* **52**, 1914). Liefert mit Kohlendioxyd Natriumbenzoat (SCHO.).

Natriumbenzyl $C_7H_7Na = C_6H_5\cdot CH_2\cdot Na$. *B.* Bei der Einw. von Quecksilberdiäthyl und Natrium auf Toluol (SCHORIGIN, *B.* **41**, 2726). Aus Quecksilberdibenzyl und Natrium in Benzol unter Luftabschluß und Schütteln (SCHLENK, HOLTZ, *B.* **50**, 269). — Rotes krystallinisches Pulver. Unlöslich in Benzol und Ligroin, löslich in Äther mit dunkelrotgelber Farbe; die äther. Lösung entfärbt sich nach kurzer Zeit (SCHL., H.). Die äther. Lösung leitet den elektrischen Strom (SCHL., H.). — Verbrennt an der Luft (SCHL., H.). Liefert bei langsamer Oxydation Stilben (SCHL., H.). Gibt mit Kohlendioxyd phenylessigsaures Natrium (SCHO.; SCHL., H.). Liefert mit Tetramethylammoniumchlorid in Äther unter Luftabschluß in der Kälte Tetramethyl-benzyl-ammonium (s. u.) (SCHL., H., *B.* **50**, 274).

Tetramethyl-benzyl-ammonium $C_{11}H_{19}N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_4$. *B.* Aus Natriumbenzyl und Tetramethylammoniumchlorid in Äther unter Luftabschluß und Kühlung mit Kältemischung (SCHLENK, HOLTZ, *B.* **50**, 274). — Nicht ganz rein erhalten. Leuchtend rotes Pulver. Unlöslich in indifferenten Lösungsmitteln. — Verkohlt an der Luft. Wird durch Wasser unter Bildung von Toluol und Tetramethylammoniumhydroxyd zersetzt; zersetzt sich auch bei der Einw. von Pyridin sowie bei längerer Einw. von Äther.

Natrium-triphenylmethyl, Triphenylmethyl-natrium $C_{19}H_{15}Na = (C_6H_5)_3CNa$. *B.* Durch Einw. von Natriumamalgam auf Triphenylchlormethan in Äther in Stickstoff-Atmosphäre (SCHLENK, MARCUS, *B.* **47**, 1665; SCH., OCHS, *B.* **49**, 609). — Ziegelrote krystallinische Masse. Ist nach der Abscheidung aus der bei der Darstellung erhaltenen, dunkelorangeroten ätherischen Lösung sehr schwer löslich in Äther (SCH., M., *B.* **47**, 1666). Elektrische Leitfähigkeit in äther. Lösung: SCH., M., *B.* **47**, 1678. — Ist außerordentlich empfindlich gegen Luftsauerstoff; bei vorsichtigem Schütteln der äther. Lösung mit Luft entsteht zunächst Triphenylmethyl, dann Bis-triphenylmethyl-peroxyd (SCH., M., *B.* **47**, 1666). Die äther. Lösung liefert bei Einw. von Wasser oder von Chlorwasserstoff in Äther oder Benzol Triphenylmethan (SCH., M., *B.* **47**, 1666). Gibt mit Schwefeldioxyd in Äther das Natriumsalz der Triphenylmethan-α-sulfinsäure (SCH., O., *B.* **49**, 613). Bei der Einw. von Ammoniak oder Ammoniumchlorid auf die äther. Lösung erhält man Triphenylmethan und Natriumamid (SCH., HOLTZ, *B.* **49**, 608; SCH., O., *B.* **49**, 614). Triphenylmethyl-natrium reagiert nicht mit Kohlenoxyd (SCH., O., *B.* **49**, 614). Gibt in äther. Lösung mit Methyljodid α.α.α-Triphenyläthan, mit Benzylchlorid α.α.α.β-Tetraphenyl-äthan, mit Triphenylchlormethan Triphenyl-

methyl (SCH., M., *B.* **47**, 1667). Die äther. Lösung gibt mit Formaldehyd β.β.β-Triphenyl-äthylalkohol; analog verläuft die Umsetzung mit Benzaldehyd und mit Furfurol (SCH., O., *B.* **49**, 610). Einw. von Benzophenon: SCH., O., *B.* **49**, 612. Bei Einw. von Dibenzal-aceton auf die äther. Lösung und nachfolgendem Schütteln mit Wasser und Luft erhält man eine Verbindung $C_{34}H_{28}O$ (s. bei Dibenzalaceton, Ergw. Bd. VII/VIII, S. 279) (SCH., O., *B.* **49**, 612). Bei der Einw. von Benzoesäuremethylester (SCH., O., *B.* **49**, 609) oder von Benzoylchlorid (SCH., M., *B.* **47**, 1667) auf die äther. Lösung erhält man β-Benzpinakolin. Beim Einleiten von Kohlendioxyd in die äther. Lösung entsteht das Natriumsalz der Triphenyl-essigsäure (SCH., M., *B.* **47**, 1666). Triphenylmethyl-natrium gibt mit Tetramethylammonium-chlorid in äther. Lösung Triphenylmethyl-tetramethyl-ammonium (Ergw. Bd. V, S. 354) (SCH., HOLTZ, *B.* **49**, 604). — Gibt in Äther mit Pyridin eine blutrote Färbung, die beim Verdünnen mit Äther wieder verschwindet (SCH., H., *B.* **49**, 605).

9-Natrium-9-phenyl-fluoren, [Phenyl-diphenylen-methyl]-natrium $C_{19}H_{13}Na$ = $\begin{matrix}C_6H_4\\|\\C_6H_4\end{matrix}>CNa\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Schütteln einer äther. Lösung von α.β-Diphenyl-α.β-bis-di-phenylen-äthan (Ergw. Bd. V, S. 357) mit Natrium in Stickstoff-Atmosphäre (SCHLENK, MARCUS, *B.* **47**, 1669). — Orangerote Nadeln mit 1 Mol Äther. Gibt den Äther bei 60° ab und schmilzt bei höherer Temperatur zu einer dunkelroten Flüssigkeit. — Wird an der Luft farblos. Gibt mit Alkohol 9-Phenyl-fluoren.

[Phenyl-α-naphthyl-diphenylyl-methyl]-natrium $C_{29}H_{21}Na = C_6H_5\cdot C_6H_4\cdot CNa(C_6H_5)\cdot C_{10}H_7$. *B.* Aus Phenyl-α-naphthyl-diphenylyl-chlormethan (Ergw. Bd. V, S. 383) durch Einw. von Kupferpulver und Natrium in absol. Äther in Stickstoff-Atmosphäre bei gewöhnlicher Temperatur (SCHLENK, MARCUS, *B.* **47**, 1668). — Indigoähnliches, metall-glänzendes Pulver. Verglimmt an der Luft. Die Lösung in Äther ist intensiv blauviolett. Leitfähigkeit der äther. Lösung: SCH., M., *B.* **47**, 1678. — Die äther. Lösung wird bei Einw. von Wasser oder äther. Salzsäure sofort entfärbt.

[α-Naphthyl-bis-diphenylyl-methyl]-natrium $C_{35}H_{25}Na = (C_6H_5\cdot C_6H_4)_2CNa\cdot C_{10}H_7$. *B.* Analog der vorhergehenden Verbindung (SCHLENK, MARCUS, *B.* **47**, 1669). — Schwarzes metallisch glänzendes Pulver. Wird an der Luft gelbbraun und verglimmt teilweise.

α.β-Dinatrium-α.β-diphenyl-äthan, α.α'-Dinatrium-dibenzyl $C_{14}H_{12}Na_2 = C_6H_5\cdot CHNa\cdot CHNa\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Stilben und Natrium in absol. Äther (SCHLENK, APPENRODT, MICHAEL, THAL, *B.* **47**, 475; SCH., D.R.P. 292310; *C.* **1916** II, 114; *Frdl.* **13**, 214). Durch Einw. einer Lösung von Natrium in flüssigem Ammoniak auf Stilben in Äther (SCHLUBACH, *B.* **48**, 13). — Braunviolettes Pulver. — Gibt bei Einw. von Luft sofort Stilben (SCH., A., M., TH.). Liefert mit Wasser Dibenzyl (SCH., A., M., TH.; SCHLU.). Gibt mit Methyljodid Stilben und Äthan, mit Brombenzol Stilben und Diphenyl (SCH., A., M., TH.). Gibt mit Kohlendioxyd das Natriumsalz der α.α'-Diphenyl-bernsteinsäure (SCH., A., M., TH.).

9.10-Dinatrium-9.10-dihydro-anthracen $C_{14}H_{10}Na_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Anthracen und Natrium in äther. Suspension (SCHLENK, APPENRODT, MICHAEL, THAL, *B.* **47**, 479). — Tiefblaues Pulver (aus Äther und Gasolin). Absorptionsspektrum der violetten ätherischen Lösung: SCH., A., M., TH. — Verglimmt in trockenem Zustand an der Luft. Gibt mit Wasser 9.10-Dihydro-anthracen. Liefert mit Methyljodid Anthracen und Äthan. Gibt bei Einw. von Kohlendioxyd und nachfolgendem Ansäuern mit verd. Schwefelsäure je nach der Dauer der Reaktion 9.10-Dihydro-anthracen-carbonsäure-(9) oder 9.10-Dihydro-anthracen-dicarbonsäure-(9.10) (SCH., A., M., TH.; vgl. SCH., BERGMANN, *A.* **463**, 134, 141).

CHNa
CHNa

α.δ-Dinatrium-α.α.δ.δ-tetraphenyl-butan $C_{28}H_{24}Na_2 = (C_6H_5)_2CNa\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CNa(C_6H_5)_2$. *B.* Aus α.α-Diphenyl-äthylen und Natrium in Äther (SCHLENK, APPENRODT, MICHAEL, THAL, *B.* **47**, 477; SCH., D. R. P. 292310; *C.* **1916** II, 114; *Frdl.* **13**, 214). — Ziegelrotes Pulver; wurde einmal in prismatischen Kryställchen mit grünem Oberflächenglanz erhalten. — Gibt mit Wasser α.α.δ.δ-Tetraphenyl-butan. Liefert mit Methyljodid β.β.ε.ε-Tetraphenyl-hexan. Gibt mit Kohlendioxyd das Natriumsalz der α.α.δ.δ-Tetraphenyl-butan-α.δ-dicarbonsäure.

p-Phenylen-bis-[(phenyl-diphenylyl-methyl)-natrium] $C_{44}H_{32}Na_2 = C_6H_5\cdot C_6H_4\cdot CNa(C_6H_5)\cdot C_6H_4\cdot CNa(C_6H_5)\cdot C_6H_4\cdot C_6H_5$. *B.* Aus ω.ω'-Diphenyl-ω.ω'-bis-diphenylyl-p-chinodimethan (Ergw. Bd. V, S. 394) und Natrium in Äther (SCHLENK, APPENRODT, MICHAEL, THAL, *B.* **47**, 481). — Fuchsinglänzende Krystalle. Die Lösung in Äther ist blau. — Gibt mit Kohlendioxyd das Natriumsalz der α.α'-Diphenyl-α.α'-bis-diphenylyl-p-phenylendiessigsäure (Ergw. Bd. IX, S. 425).

9-Natrium-9-[4-methoxy-phenyl]-fluoren, [(4-Methoxy-phenyl)-diphenylen-methyl]-natrium. $C_{20}H_{15}ONa = \begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix} \!\!>\! CNa \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 9.9'-Bis-[4-methoxy-phenyl]-difluorenyl-(9.9') (Ergw. Bd. VI, S. 532) und Natrium in absol. Äther in Stickstoff-Atmosphäre (SCHLENK, MARCUS, *B.* **47**, 1670). — Intensiv rot, undeutlich krystallinisch.

XXXVIII. C-Caesium-Verbindungen.

Caesiumphenyl C_6H_5Cs (?). *B.* Durch Einw. von Caesium auf Benzol bei ca. 30° im Vakuum (HACKSPILL, *A. ch.* [8] **28**, 654). — Schwarz, amorph. Verharzt beim Erhitzen im Vakuum oder in Benzol. —Verbrennt an der Luft mit rußender Flamme. Verwandelt sich bei langsamer Oxydation an der Luft unter einer dünnen Benzolschicht in eine gelbe, äußerst explosive Substanz. Gibt bei Einw. von Wasser oder Alkohol Diphenyl. Explodiert bei Berührung mit Chloroform heftig. Beim Erhitzen in Kohlendioxyd-Atmosphäre treten kleine Explosionen auf.

XXXIX. C-Silber-Verbindungen.

Silberphenyl C_6H_5Ag. — Verbindung mit Silbernitrat $2C_6H_5Ag + AgNO_3$. *B.* Aus Äthyl-triphenyl-blei oder Äthyl-triphenyl-zinn und Silbernitrat in absol. Alkohol (KRAUSE, SCHMITZ, *B.* **52**, 2159, 2161). Kanariengelbes amorphes Pulver. Färbt sich im zerstreuten Tageslicht rasch dunkel; ist im Dunkeln ca. 12 Stunden haltbar, zersetzt sich bei längerem Aufbewahren unter Schwarzfärbung. Verpufft bei sehr raschem Erhitzen unter Feuererscheinung; wird bei langsamerem Erhitzen bei ca. 70° orangegelb und zersetzt sich bei ca. 100° unter Schwarzfärbung. Sehr schwer löslich in Alkohol und Benzol, sehr leicht in Pyridin, Piperidin und Dimethylanilin mit gelber Farbe.

XL. C-Chrom-Verbindungen.

Pentaphenylchrombromid $C_{30}H_{25}BrCr = (C_6H_5)_5CrBr$. *B.* Bei der Umsetzung von Phenylmagnesiumbromid mit Chromichlorid (HEIN, *B.* **52**, 195; **54**, 1908) und mit Chromylchlorid (H.; vgl. SAND, SINGER, *A.* **329**, 190) in der Kälte. — Orangefarbenes, amorphes Pulver. Ebullioskopisches Verhalten in Chloroform: H., *B.* **52**, 195. — Wird von Wasser nicht angegriffen; zersetzt sich bei Einw. von Säuren ziemlich schnell (H.). — $C_{30}H_{25}BrCr + HgCl_2$. Amorph (H.).

Register.

Vorbemerkungen s. Hptw. Bd. I, S. 939, 941.

A.

B.

Bis- siehe auch Di-

Bis- siehe auch Di-

Bis- siehe auch Di-

C.

Di- siehe auch Bis-

Di- siehe auch Bis-

Di- siehe auch Bis-

Di- siehe auch Bis-

Di-* siehe auch *Bis-

I.

J.

K.

L.

M.

N.

O.

P.

Q.

R.

S.

T.

U.

V.

W.

X.

Z.

Berichtigungen, Verbesserungen, Zusätze.

Zu Bd. I des Ergänzungswerks.

Seite 112 Zeile 11 v. u. statt: „Trimethyläthylen“ lies: „Methyläthylacetaldehyd“.
„ 317 „ 26 v. o. statt: „2.4-Dijod-thiophen“ lies: „2.5-Dijod-thiophen“.
„ 385 „ 22 v. o. statt: „2-Methyl-5-isopropyl-tetrahydrofuran“ lies: „2.2.6-Trimethyl-tetrahydropyran“.
„ 455 Textzeile 4 v. u. statt: „*d-Gulose* $C_6H_{12}O_6 = HO\cdot CH_2\cdot\underset{H}{\overset{OH}{C}}-\underset{OH}{\overset{H}{C}}-\underset{H}{\overset{OH}{C}}-\underset{H}{\overset{OH}{C}}-CHO$ *(S. 904)*.“ lies: „***d-Gulose***, im *Hptw.*, *S. 904* als l-Gulose bezeichnet, $C_6H_{12}O_6 =$ $HO\cdot CH_2\cdot\underset{OH}{\overset{H}{C}}-\underset{H}{\overset{OH}{C}}-\underset{OH}{\overset{H}{C}}-\underset{OH}{\overset{H}{C}}-CHO$. Zur Bezeichnung als d-Gulose vgl. Rosanoff, *Am. Soc.* **28**, 114; Freudenberg, Brauns, *B.* **55**, 1344; Wohl, Fr., *B.* **56**, 312.“

Zu Bd. III/IV des Ergänzungswerks.

Seite 261 Zeile 17—18 v. o. Der Satz: „{Liefert .... mit Benzaldehyd .... *B.* **45**, 3237).“ ist zu ersetzen durch: „Liefert mit Benzaldehyd bei Gegenwart von Piperidin in siedendem Alkohol 4.5-Dioxo-2-phenyl-3-acetyl-tetrahydrofuran (Mumm, Bergell, *B.* **45**, 3046; vgl. M., *B.* **45**, 3236).“
„ 359 „ 4 v. o. nach: „-hydrazin“ füge zu: „(W., F., *B.* **44**, 901)“.
„ 636 Spalte 1 Zeile 3 v. o. statt: „-glykolsäure“ lies: „-diglykolsäure“.

Zu Bd. V des Ergänzungswerks.

Seite 173 Zeile 30 v. u. vor: „(Brand, Eisenmenger“ füge ein: „; in wäßrig-alkoholischer Essigsäure in Gegenwart von Natriumacetat an einer Silberkathode bei 40—50° erhält man 2.6-Dinitro-4-hydroxylamino-toluol und wenig 4.6-Dinitro-2-hydroxylamino-toluol(?)“.
„ 183 „ 9 v. o. statt: „713“ lies: „237“.
„ 377 „ 15 v. o. statt: „gelben Verbindung“ lies: „isomeren Verbindungen“.

Zu Bd. VI des Ergänzungswerks.

Seite 472 Textzeile 12 v. u. statt: „-phenylhydrazon“ lies: „-[4-nitro-phenylhydrazon]“.
„ 537 Zeile 11—12 v. o. und Seite 546 Zeile 17 v. o. statt: „α-Phenyl-β-benzoyl-propionsäureäthylester“ lies: „β-Phenyl-α-benzoyl-propionsäureäthylester“.

Zu Bd. VII/VIII des Ergänzungswerks.

Seite 448 Zeile 6 v. o. statt: „Benzaldehyd und Benzalacetophenon“ lies: „Acetophenon und Benzalacetophenon“.

Seite 536 Zeile 2 v. u. statt: „α-[p-Methoxy-benzolazo]-styrol (Syst. No. 2112)“ lies: „α-Benzolazo-4-methoxy-styrol (?) (Ergw. Bd. XV/XVI, S. 246)“.
„ 575 „ 33 v. o. statt: „, bei längerem Kochen“ lies: „und“.
„ 575 „ 34 v. o. statt: „(B., *B.* 51, 207)“ lies: „; bei längerem Kochen erhält man nur das Pyrazol-Derivat (B., *B.* 49, 2810)“.

Zu Bd. IX des Ergänzungswerks.

Seite 22 Zeile 6 v. u. statt: „Alkohol“ lies: „Äther“.
„ 167 Textzeile 15 v. u. statt: „5.7-Dinitro-1(oder 2)-phenyl-“ lies: „5.7-Dinitro-2-phenyl-“.
„ 363 Zeile 1 v. u. statt: „$C_6H_4\left\langle\begin{matrix} CO \text{---} C \cdot CH_3 \\ CO \cdot O \cdot C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \end{matrix}\right.$“ lies: „$C_6H_4\left\langle\begin{matrix} CO \text{---} C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \\ CO \cdot O \cdot C \cdot CH_3 \end{matrix}\right.$“.
„ 392 Textzeile 17—16 v. u. streiche: „löst 6-Chlor-3 (oder 5)-benzyl-pyron-(2) in Kalilauge oder man“.
„ 400 Zeile 36—37 v. o. Der Satz: „Beim Schmelzen .... 4-Oxy-naphthalsäure.“ ist zu ersetzen durch: „Verhalten bei der Kalischmelze: Cr., Cy.; vgl. Dziewoński, Zakrzewska-Baranowska, *C.* 1927 II, 426.“

Zu Bd. X des Ergänzungswerks.

Seite 155 Zeile 4 v. o. statt: „Alkohol“ lies: „Eisessig“.
„ 282 „ 16—17 v. o. statt: „4.5-Diphenyl-5.6-dihydro-pyron-(2)-carbonsäure-(6)(?)“ lies: „5-Oxo-2.3-diphenyl-dihydrofuran-essigsäure-(2)-äthylester“.
„ 282 „ 17 v. o. statt: „128“ lies: „127“.
„ 316 „ 24 v. o. statt: „3-Chlor-phthalid“ lies: „in der Kälte Di-[phthalidyl-(3)]-äther und 3-Chlor-phthalid, bei Siedetemperatur 3-Chlor-phthalid“.
„ 322 „ 24—25 v. o. statt: „7-Oxy-4-imino-2-phenyl-benzo-1.4-pyran“ lies: „das Imid des 7-Oxy-4-phenyl-cumarins“.
„ 322 „ 26 v. o. nach: „*Soc.* 109, 120“ füge zu: „; vgl. Baker, *Soc.* 127, 2354“.
„ 384 „ 1 v. u. statt: „Phthalsäuredihydrazid“ lies: „Phthalhydrazid (Syst. No. 3591)“.
„ 423 „ 1 v. u. statt: „*Am. Soc.* 46“ lies: „*Am. Soc.* 41“.
„ 430 „ 17 v. o. hinter: „säure“ füge ein: „sowie geringen Mengen 5-Oxo-2-[4-brom-phenyl]-4-benzal-furan und anderen Produkten“.
„ 551 Spalte 1 Zeile 22 v. o. statt: „137“ lies: „137, 138“.

Zu Bd. XI/XII des Ergänzungswerks.

Seite 14 Zeile 20 v. o. statt: „(Syst. No. 2228)“ lies: „(Ergw. Bd. XV/XVI, S. 414)“.
„ 413 „ 30—28 v. u. ersetze den Passus: „die Verbindung .... [2] 93, 226)“ durch: „3.6-Dimethyl-benzthiazolthion-(2) (Syst. No. 4278) (Rassow, Reim, *J. pr.* [2] 93, 226; vgl. Mills, Clark, Aeschlimann, *Soc.* 123, 2362)“; die neben Zeile 29—26 v. u. stehende Formel ist zu streichen.
„ 536 „ 24 v. u. und Seite 544 Zeile 27 v. u. statt: „2 Atomen Jod“ lies: „2 Mol Jod“.

Zu Bd. XIII/XIV des Ergänzungswerks.

Seite 448 Zeile 2—3 v. o. statt: „mit kalter konzentrierter Salzsäure“ lies: „mit heißer konzentrierter Salzsäure“.
„ 562 „ 24 v. o. nach: „175°“ und Zeile 26 v. o. nach: „180°“ füge zu: „und nachfolgenden Behandeln mit Salzsäure“.
„ 801 Spalte 2 Zeile 3 und 4 v. u. streiche: „-acetylanilinoessigsäureanilid 839“.
„ 836 „ 3 Zeile 9 v. u. streiche: „— $(C_9H_{11}O_2N)_x$ 618“.
„ 837 „ 1 zwischen Zeile 32 und 33 v. o. schalte ein: „— $C_{14}H_{12}ON_2$ 658“.
„ 837 „ 1 „ „ 10 und 9 v. u. „ „ : „— $(C_{10}H_{11}O_2N)_x$ 618“.

Zu Band XV/XVI des Ergänzungswerks.

Seite 145 zwischen Zeile 22 und 21 v. u. füge ein: „β-Oxo-α-[4-chlor-2-nitro-phenylhydrazono]-buttersäurechlorid $C_{10}H_7O_4N_3Cl_2$ = $O_2N\cdot C_6H_3Cl\cdot NH\cdot N:C(CO\cdot CH_3)\cdot COCl$ s. α-[4-Chlor-2-nitro-benzolazo]-acetessigsäurechlorid, S. 227.

β-Oxo-α-[4-chlor-2-nitro-phenylhydrazono]-buttersäure-[2-chlor-anilid] $C_{16}H_{12}O_4N_4Cl_2$ = $O_2N\cdot C_6H_3Cl\cdot NH\cdot N:C(CO\cdot CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4Cl$ s. α-[4-Chlor-2-nitro-benzolazo]-acetessigsäure-[2-chlor-anilid], S. 227.

β-Oxo-α-[4-chlor-2-nitro-phenylhydrazono]-buttersäure-benzylamid $C_{17}H_{15}O_4N_4Cl$ = $O_2N\cdot C_6H_3Cl\cdot NH\cdot N:C(CO\cdot CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot C_6H_5$ s. α-[4-Chlor-2-nitro-benzolazo]-acetessigsäure-benzylamid, S. 227.“

Druck der Universitätsdruckerei H. Stürtz A. G., Würzburg.


HONI SOIT QUI MAL Y PENSE
DIEU ET MON DROIT